

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6521979号
(P6521979)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int. Cl.

F I

BO1J 29/40	(2006.01)	BO1J 29/40	Z
BO1J 37/08	(2006.01)	BO1J 37/08	
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	1 O 1 Z
BO1J 37/00	(2006.01)	BO1J 37/00	D
BO1J 37/28	(2006.01)	BO1J 37/28	

請求項の数 33 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-541487 (P2016-541487)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月18日 (2014.12.18)
 (65) 公表番号 特表2017-507773 (P2017-507773A)
 (43) 公表日 平成29年3月23日 (2017.3.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/078514
 (87) 国際公開番号 W02015/091832
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 審査請求日 平成29年12月15日 (2017.12.15)
 (31) 優先権主張番号 13199062.4
 (32) 優先日 平成25年12月20日 (2013.12.20)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
 ィヒスハーフェン・アム・ライン カール
 -ボッシュ-シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigsha
 fen am Rhein, Germa
 ny
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒であって、
 M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトと、1 種以上の金属酸化物の粒子とを含有し、
 前記ゼオライトは、M g、C a、S r、B a およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される 1 種以上のアルカリ土類金属を含み、
 触媒の吸水率が 1 ~ 4 . 5 質量% の範囲を示し、
1 種または複数のシリル化剤で処理されたシリル化触媒である、触媒。

【請求項 2】

1 種以上の金属酸化物の粒子がリンを含み、そのリンは少なくとも部分的に酸化物の形態で存在する、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトがリンを含み、リンが少なくとも部分的に酸化物形態で存在する、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

1 種以上のゼオライトが M F I 構造型である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 5】

アルカリ土類金属が、M g、C a、S r およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群か

10

20

ら選択される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 6】

M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトが、M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトの全量に対し、金属として算出して、全量で 0 . 1 ~ 2 0 質量%の範囲の 1 種以上のアルカリ土類金属を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 7】

1 種以上の金属酸化物が、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミニウム - チタン混合酸化物、アルミニウム - ジルコニウム混合酸化物、アルミニウム - ランタン混合酸化物、アルミニウム - ジルコニウム - ランタン混合酸化物、チタン - ジルコニウム混合酸化物およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒。

10

【請求項 8】

触媒中のゼオライト：金属酸化物の質量比が 1 0 : 9 0 ~ 9 5 : 5 の範囲である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 9】

リンの全量が、M F I、M E L および / または M W W 構造型のゼオライトの全質量と 1 種以上の金属酸化物の粒子の全質量との和に対し、元素として算出して、0 . 1 ~ 2 0 質量%の範囲である、請求項 2 から 8 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 1 0】

20

M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトと 1 種以上の金属酸化物の粒子との混合物を含む成形体の形態である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 1 1】

請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の触媒を製造するための方法であって、

(I) M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトであって、M g、C a、S r、B a およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される 1 種以上のアルカリ土類金属を含むゼオライトと、1 種以上の金属酸化物の粒子とを含む触媒を提供する工程と、

(I I) 触媒を 1 種または複数のシリル化剤で処理する工程と、

30

(I I I) 任意に、(I I) で得られたシリル化触媒をか焼し、及び請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の触媒を得る工程と

を含む、方法。

【請求項 1 2】

工程 (I) が、

(I . a) M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトを提供する工程と、

(I . b) M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトに 1 種以上のアルカリ土類金属を含む溶液を含浸させる工程と、

(I . c) 任意に、(I . b) で得られた 1 種以上の含浸ゼオライトを乾燥する工程と

40

(I . d) 任意に、(I . b) または (I . c) で得られた 1 種以上の含浸ゼオライトをか焼する工程と

(I . e) 含浸され、任意に乾燥されたおよび / またはか焼された M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトと、1 種以上の溶媒と、1 種以上の金属酸化物の粒子および / または 1 種以上の金属酸化物の 1 種以上の粒子の前駆体化合物とを含む混合物を調製する工程と、

(I . f) (I . e) で得られた混合物を均質化する工程と、

(I . g) (I . f) で得られた均質化混合物を押し出成形する工程と、

(I . h) 任意に、(I . g) で得られた押し出成形物を乾燥する工程と、

50

(I . i) 任意に、(I . g) または (I . h) で得られた押出成形物をか焼する工程とを含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

工程 (I . e) が、

(I . e . 1) 含浸され、任意に乾燥されたおよび / またはか焼された M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上のゼオライトと、1 種以上の金属酸化物の粒子および / または 1 種以上の金属酸化物の 1 種以上の粒子の前駆体化合物とを含む混合物を調製する工程と、

(I . e . 2) (I . e . 1) で得られた混合物をリン含有溶液と混合する工程と、
(I . e . 3) (I . e . 2) で得られた混合物を 1 種以上の溶媒と混合する工程と
を含む、請求項 1 2 に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

工程 (I) が、

(I . j) 任意に乾燥されたおよび / またはか焼された押出成形物にリン含有溶液を含浸させる工程と、

(I . k) 任意に、(I . j) で得られた含浸押出成形物を乾燥する工程と、

(I . l) 任意に、(I . j) または (I . k) で得られた押出成形物をか焼する工程を更に含む、請求項 1 2 または 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

(I . b) での含浸工程または (I . c) での乾燥工程または (I . d) でのか焼工程に続いて、M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種以上の含浸ゼオライトを 5 ~ 1 0 0 0 μm の範囲の粒径 D_{50} にする工程が実施される、請求項 1 2 から 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 1 6】

(I . c)、(I . h) および / または (I . k) での乾燥工程が、5 0 ~ 2 2 0 の範囲の温度で実施される、請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 7】

(I . d)、(I . i)、(I . l) および / または (I I I) でのか焼工程が、3 0 0 ~ 8 5 0 の範囲の温度で実施される、請求項 1 1 から 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 1 8】

(I . b) および / または (I . j) または (I . e . 2) で使用される溶液および / または (I . e) または (I . e . 3) で調製される混合物が、アルコール、水、2 種以上のアルコールの混合物、および水と 1 種以上のアルコールとの混合物からなる群から選択される 1 種以上の溶媒を含む、請求項 1 2 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

1 種以上のシリル化剤が、アルキルジシラザン、アルキルアルコキシシラン、ハロアルキルシラン、およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

アルキルジシラザンが、ヘキサアルキルジシラザンからなる群から選択される、請求項 1 9 に記載の方法。

40

【請求項 2 1】

アルキルアルコキシシランが、トリアルキルアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシランおよびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 9 または 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

ハロアルキルシランが、ジハロジアルキルシランからなる群から選択され、互いに独立にハロ基が、ハロゲンおよび擬ハロゲンからなる群から選択される、請求項 1 9 から 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 2 3】

工程 (I I) が、加熱下で実施される、請求項 1 1 から 2 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 4】

含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法であって、

(1) 1 種以上の含酸素化合物を含むガス流を提供する工程と、

(2) ガス流を請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の触媒に接触させる工程とを含む、方法。

【請求項 2 5】

(1) に記載のガス流が、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される 1 種以上の含酸素化合物を含む、請求項 2 4 に記載の方法。 10

【請求項 2 6】

(1) に記載のガス流中の含酸素化合物含量が、全容積に対して 5 容積 % ~ 1 0 0 容積 % の範囲である、請求項 2 4 または 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

(1) に記載のガス流中の水含量が、全容積に対して 5 ~ 6 0 容積 % の範囲である、請求項 2 4 から 2 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 8】

(2) に記載の接触工程が、2 0 0 ~ 7 0 0 の範囲の温度で実施される、請求項 2 4 から 2 7 のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 2 9】

(2) に記載の接触工程が、0 . 1 ~ 1 0 パールの範囲の圧力で実施される、請求項 2 4 から 2 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 0】

連続法である、請求項 2 4 から 2 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 1】

(2) に記載の接触工程の空間速度が、0 . 5 ~ 5 0 (時間) ⁻¹ の範囲である、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

連続法が中断なしで実施される触媒の寿命期間が、5 0 ~ 4 5 0 時間の範囲である、請求項 3 1 に記載の方法。 30

【請求項 3 3】

含酸素化合物のオレフィンへの変換において、メタノール - オレフィン法 (M T O 法) において、ジメチルエーテル - オレフィン法 (D T O 法) において、メタノール - ガソリン法 (M T G 法) において、メタノール - 炭化水素法において、請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の触媒を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、含酸素化合物 (オキシジェネート、oxygenates) をオレフィンに変換するための触媒、およびそれを製造するための方法に関する。本発明は、含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法、および特定の触媒プロセスに本発明による触媒を使用する方法にさらに関する。 40

【背景技術】

【0 0 0 2】

低級炭化水素およびその誘導体を製造するための出発材料として働く鉱油鉱床の不足が増大しているという見地から、かかる汎用化学品を製造するための代替法が益々重要になっている。低級炭化水素およびその誘導体を得るための代替法では、特定の触媒が、他の原材料および / または化学品に対する最高の選択性で、詳細には不飽和低級炭化水素など 50

の低級炭化水素およびその誘導体を得るためにしばしば使用される。この文脈では、重要な方法として、出発化学品としてのメタノールが、接触変換を受け、それによって炭化水素とその誘導体との混合物およびまた芳香族化学品との方法を一般に生成し得る方法が挙げられる。

【0003】

かかる接触変換の場合、数種の非常に限定された生成物が接触変換において最高の選択性で形成されるようにそこで使用される触媒、ならびにまた方法レジームおよびそのパラメーターを精緻化することが特別の課題である。したがって、こうした方法は、そこで主として得られる生成物にしたがって詳細に命名される。ここ数十年で、メタノールをオレフィンに変換することが可能であり、したがってメタノール-オレフィン法(メタノールからオレフィンへのMTO法)として特徴づけられる方法が特に注目された。このために、詳細には、メタノールをジメチルエーテル中間体経由でその主構成成分がエテンおよびプロペンである混合物に変換する触媒および方法の開発が行われた。

10

【0004】

例えば、DD238733A1は、マグネシウムドーブされたゼオライトに、およびメタノールを具体的には、炭素数範囲 3の低級オレフィンに変換する場合にそれを使用する方法に関する。McIntoshらは、Applied Catalysis 1983、6、頁307~314で具体的に、ZSM-5触媒、およびメタノールからオレフィンへの方法においてそれを使用する方法、ならびに多様な金属および非金属、例えば、マグネシウムまたはリンによるそのドーピング、およびメタノールの接触変換における収率および生成物分布に対するその影響を記載している。

20

【0005】

LeeらのApplied Catalysis A 2010、374、頁18~25は、アルミノホスファート結合剤を用いたZSM-5押出成形物に、およびメタノールからプロピレンへの方法(MTP法)においてそれを使用する方法に関する。Freidingらは、Applied Catalysis A 2007、328、頁210~218で、アルミノホスファート焼結マトリックス中のZSM-5の押出成形物を記載している。

【0006】

米国特許第4,049,573号は、低級アルコールおよびそのエーテル、特にメタノールおよびジメチルエーテルを、選択的に、C2~C3オレフィンおよび単環式芳香族化合物、特にパラ-キシレンを高い割合で含む炭化水素混合物に変換するための触媒プロセスに関し、そこで使用される触媒は、ホウ素、マグネシウムおよび/またはリンでドーブされている。

30

【0007】

Goryainovaらは、Petroleum Chemistry 2011、51巻、3、頁169~173で、マグネシウム含有ゼオライトを使用するジメチルエーテルから低級オレフィンへの接触変換を記載している。

【0008】

Ciambelliらの「Acid-base catalysis in the conversion of methanol to olefins over Mg-modified ZSM-5 zeolite」Successful Design of Catalysts、Elsevier Science Publishers B.V.、Amsterdam、1988、頁239~246は、特に触媒としてのZSM-5ゼオライトと組み合わせたMTO法におけるマグネシウムの影響を検証している。

40

【0009】

OkadoらのApplied Catalysis 1988、41、頁121~135は、ZSM-5触媒を使用するメタノールからオレフィンへの方法に関し、触媒の寿命期間中の触媒の不活性化に関して多様なアルカリ土類金属の影響を検証している。

50

【0010】

国際公開第2012/123556A1号は、第1のリン化合物によって改変されたペントシル型ゼオライトを、アルミナおよび酸と混合し、その混合物を加工して成形体を得、次いでこれに第2のリン化合物を含浸することによって生成する触媒に関する。国際公開第2012/123558A1号には、ゼオライト含有成形体にリン化合物を含浸することによって生成し、そのゼオライトがペントシル型である触媒が記載されている。最後に、国際公開第2012/123557A1号は、最初にリン化合物によって改変され、次いでそのリン化合物が再度ゼオライトから実質的に除去されるペントシル型ゼオライトを、アルミナおよび酸と混合し、その混合物を加工して成形体を得ることによって製造される触媒に関する。

10

【0011】

中国特許出願公開第102049302A号は、アルミノシリカート分子篩の酸処理および表面シラン処理が必要であり、メタノールおよびジメチルエーテルを選択的にガソリン成分に変換するために用いられる触媒を製造するための方法に関する。他方では、中国特許出願公開第102049313A号は、アルミノシリカート分子篩に金属イオンを装着させ、次いでシラン処理することが必要であり、メタノールをオレフィンに変換するために用いることができる触媒を製造するための方法に関する。特開2012-087079A号は、アルコキシシラン化合物によって処理されたZSM-5ゼオライト触媒を用いるエタノールを低級オレフィンに変換するための方法に関する。米国特許第6,051,519号は、シリル化ゼオライトとVII属金属を含む助触媒とを含み、エチルベンゼンの異性化のために使用できる触媒組成物に関する。最後に、国際公開第2012/152406A1号は、有機ケイ素化合物によって表面処理されたアルミノシリカートゼオライトに、および芳香族炭化水素をアルキル化するための触媒としてそれを使用する方法に関する。

20

【0012】

国際公開第2011/089263A1号は、アルコール脱水法で使用できる、リンにより改変されたゼオライトを含む触媒を作製するための方法に関する。米国特許第4,504,690A号は、芳香族化合物のパラ選択性変換のための有機リン処理ゼオライト触媒に関する。Zhaorは、Catalysis Today 2011、160、頁179~183で、トルエンをメタノールでアルキル化してp-キシレンにするためのナノスケールZSM-5触媒の安定性に及ぼすPtの効果を取り扱っている。ZhaorのCatalysis Today 2010、156、頁69~73は、トルエンの形状選択性メチル化における触媒の安定性に及ぼすHZSM-5の金属改変の効果に関する。最後に、Le Van MaorのCan. J. Chem. 1985、63、頁3464~3470は、ZSM-5ゼオライト/アスベスト複合触媒に関する。

30

【0013】

低級炭化水素およびその誘導体を製造するための方法における多様な触媒の選択性に関して実現された進歩にもかかわらず、それは、可能な生成物の一部分をカバーするに過ぎない。したがって、特定の生成物および生成物の混合物に関して、特にかかる方法で得られる多様な鎖長のオレフィンに関して高度な選択性を有し得る新規な方法および触媒に対する必要性が依然として存在する。これとは別に、現存のおよび新規な方法の効率をより高めることを可能にするために、新規なおよび/または改善された選択性を有することに加えて、特に触媒のコーキングの結果としてかかる方法の任意の不活性化に対する耐性がより良好である新規な触媒および方法に対する一般的な必要性が依然として存在する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】DD238733A1

【特許文献2】米国特許第4,049,573号

【特許文献3】国際公開第2012/123556A1号

50

- 【特許文献4】国際公開第2012/123558A1号
 【特許文献5】国際公開第2012/123557A1号
 【特許文献6】中国特許出願公開第102049302A号
 【特許文献7】中国特許出願公開第102049313A号
 【特許文献8】特開2012-087079A号
 【特許文献9】米国特許第6,051,519号
 【特許文献10】国際公開第2012/152406A1号
 【特許文献11】国際公開第2011/089263A1号
 【特許文献12】米国特許第4,504,690A号

【非特許文献】

10

【0015】

【非特許文献1】McIntoshら、Applied Catalysis 1983、6、頁307~314

【非特許文献2】Leeら、Applied Catalysis A 2010、374、頁18~25

【非特許文献3】Freidingら、Applied Catalysis A 2007、328、頁210~218

【非特許文献4】Goryainovaら、Petroleum Chemistry 2011、vol.51巻、3、頁169~173

【非特許文献5】Ciambelliら、「Acid-base catalysis in the conversion of methanol to olefins over Mg-modified ZSM-5 zeolite」Successful Design of Catalysts、Elsevier Science Publishers B.V.、Amsterdam、1988、頁239~246

20

【非特許文献6】Okadoら、Applied Catalysis 1988、41、頁121~135

【非特許文献7】Zhaoら、Catalysis Today 2011、160、頁179~183

【非特許文献8】Zhaoら、Catalysis Today 2010、156、頁69~73

30

【非特許文献9】Le Van Maoら、Can. J. Chem. 1985、63、頁3464~3470

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

したがって、本発明の目的は、特定の方法の生成物に関して新規なおよび改善された選択性を有する、特に含酸素化合物をオレフィンに変換するための改善された触媒を提供することであった。より詳細には、本発明の目的は、C3およびC4オレフィンに関して特定の選択性を示す、含酸素化合物をオレフィンに変換するための改善された触媒および方法を提供することであった。本発明の追加の目的は、従来に匹敵する空間速度および含酸素化合物の変換を保持しつつ、より長い触媒の寿命期間を可能にする触媒および方法を提供することであった。本発明のさらなる目的は、反応の望ましくない副生物としてのメタン、エタンおよびプロパンなどの軽量ガスの量、特にメタンの量の生成がより少ない、望ましくない副生物の生成量がより低い水準である改善された触媒、特にそれを使用して含酸素化合物をオレフィンに変換するための改善された触媒および方法を提供することであった。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

かくして、驚くべきことに、1種または複数のアルカリ土類金属を含むMFI、MEL

50

および/またはMWW構造型のゼオライトに加えて金属酸化物を含み、任意にリンをドーピングされ、特に低い吸水率を示す含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒は、C3およびC4オレフィンに関して驚くべきほどの高い選択性を示すのみならず、予想外に、大幅に改善された寿命期間も有することが判明した。より詳細には、予想外に、1種または複数のゼオライトへの1種または複数のアルカリ土類金属のドーピングと、触媒の低吸水性、すなわち高い疎水性とを組み合わせた相乗効果を、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒の使用におけるオレフィン選択性と、特に触媒プロセスにおけるその使用中の不活性化に対する触媒の耐性の顕著な改善のいずれにも実現できることが判明した。

【発明を実施するための形態】

10

【0018】

したがって、本発明は、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒であって、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子とを含み、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトが、Mg、Ca、Sr、Baおよびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のアルカリ土類金属を含み、9.0質量%以下、好ましくは、8.0質量%以下、より好ましくは、7.0質量%以下、より好ましくは、6.0質量%以下、より好ましくは、5.5質量%以下の吸水率を示し、より好ましくは、0.5~5.0質量%、より好ましくは、1.0~4.5質量%、より好ましくは、1.5~4.0質量%、より好ましくは、2.0~3.5質量%、およびより好ましくは、2.5~

20

【0019】

本発明により触媒中に存在する1種または複数のゼオライトに関して、本明細書で使用できるゼオライトがMFI、MELおよびMWW構造型のうちの1種または複数のゼオライトであるならば、本明細書で使用できるゼオライトの型に関しても数に関してもいかなる制限も存在しない。触媒中に存在する1種または複数のゼオライトが、MWW構造型である場合、本発明にしたがって使用できるMWWゼオライトの型および/または数に関してやはり制限は存在しない。したがって、これらは、例えば、MCM-22、[Ga-Si-O]-MWW、[Ti-Si-O]-MWW、ERB-1、ITQ-1、PSH-3、SSZ-25およびその2種以上の混合物からなるMWW構造型のゼオライト群から選

30

【0020】

これに応じて、触媒において本発明にしたがって使用できるMEL構造型のゼオライトに対しても同じことが適用され、これらは、例えば、ZSM-11、[Si-B-O]-MEL、ホウ素-D(MFI/MEL混合結晶)、ポラライトD、SSZ-46、シリカライト2、TS-2およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。この場合もまた、含酸素化合物をオレフィンに変換するために適したMEL構造型のゼオライト、特に[Si-B-O]-MELを使用することが好ましい。

【0021】

40

しかし、本発明によれば、特にMFI構造型のゼオライトが、含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明の触媒で使用される。本発明のこうした好ましい実施形態に関して、使用されるこの構造型のゼオライトの型および/または数に関して、同様にいかなる制限も存在せず、本発明の触媒で使用されるMFI構造型の1種または複数のゼオライトが、好ましくは、ZSM-5、ZBM-10、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、ホウ素-C、ポラライトC、エンシライト、FZ-1、LZ-105、単斜晶系H-ZSM-5、ムチナイト、NU-4、NU-5、シリカライト、TS-1、TSZ、TSZ-II、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TBおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される。さらに好ましくは、本発明によれば、

50

触媒は、MFI構造型のゼオライトとしてZSM-5および/またはZBM-10を含み、ゼオライトとしてZSM-5を使用することが特に好ましい。ゼオライト材料ZBM-10およびその製造に関して、例えば、欧州特許出願公開第0007081A1号および欧州特許出願公開第0034727A2号が参照され、その内容が、詳細には、材料の製造およびキャラクタリゼーションに関して本明細書において本発明に組み入れられる。

【0022】

したがって、本発明によれば、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒は、MFI構造型の1種または複数のゼオライト、より好ましくは、ZSM-5、ZBM-10、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、ホウ素-C、ボラライトC、エンシライト、FZ-1、LZ-105、単斜晶系H-ZSM-5、ムチナイト、NU-4、NU-5、シリカライト、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TBおよびその2種以上の混合物からなる群、さらに好ましくは、ZSM-5、ZBM-10およびその混合物からなる群から選択されるMFI構造型の1種または複数のゼオライトを含み、MFI構造型のゼオライトは好ましくはZSM-5であることが好ましい。

【0023】

本発明によれば、触媒は、有意な量の1種または複数の非ゼオライト材料を含まず、特に有意な量の1種または複数のアルミノホスファート(AlPOもしくはAPO)または1種または複数のアルミノシリコホスファート(SAPO)を含まないことが好ましい。本発明の文脈では、触媒は、この特定の材料がMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトの全量100質量%に対して1質量%以下の量で、好ましくは、0.5質量%以下の量で、さらに好ましくは、0.1質量%以下の量で、さらに好ましくは、0.05質量%以下、さらに好ましくは、0.001質量%以下、さらに好ましくは、0.0005質量%以下の量で、およびさらに好ましくは、0.0001質量%以下の量で触媒中に存在する場合、有意な量の特定の材料が基本的に存在しないまたはそれを含まない。本発明の文脈における特定の材料とは、詳細には、特定の元素または元素の特定の組合せ、特定の物質または特定の物質の混合物、およびまたその2種以上の組合せおよび/または混合物を指す。

【0024】

本発明の文脈におけるアルミノホスファート(AlPOおよびAPO)として、一般にすべての結晶性アルミノホスファート相が挙げられる。アルミノホスファート(AlPOおよびAPO)の好ましい定義によれば、これらとして、材料AlPO-20およびその組成バリエーション、AlPO-5、AlPO-21、AlPO-H3、AlPO-17およびその組成バリエーション、AlPO-12-TAMU、AlPO-11、AlPO-22、AlPO-8、AlPO-C、AlPO-25、AlPO-16、AlPO-31、AlPO-8、AlPO-H2、AlPO-31、AlPO-34、AlPO-D、AlPO-18、AlPO-EN3、AlPO-53(A)、AlPO-41、AlPO-52、AlPO4-ポルサイト、AlPO-24、AlPO-C、AlPO-33、AlPO-17およびその組成バリエーション、AlPO-20およびその組成バリエーション、AlPO-H2、AlPO-14、AlPO-54、AlPO-53(B)、AlPO-40、AlPO-35、AlPO-CJB1(任意にホスファート基の追加の存在を含む)、AlPO-40、AlPO-36、MnAPO-11、MAPO-43、CoAPO-5、MAPO-36、MgAPO-50、ZAPO-M1、GaPO-DAB-2、CrAPO-5、CoAPO-50、MAPO-39、CoAPO-44、GaPO-34、MeAPO-47、GaPO-DAB-2、CoAPO-47、MeAPO-47、GaPO-14、CoAPO-50、CFSAPO-1A、GeAPO-11、CoAPO-5、MAPO-5(式中M=Mg、Mn)、VAPO-5、ZnAPO-5、FAPO-5、MnAPO-41、CoAPO-40、ZnAPO-40、MAPO-46、MnAPO-50、CoAPO-H3、ZnAPO-39、MAPO-31(式中M=Zn、Mg、Mn

、Co、Cr、Cu、Cd)、ZnAPO-36、ZnAPO-35、FAPO-H1、MnAPO-14、ZnAPO-50、APO-CJ3、FAPO-36、MAPO-31(式中M=Mn、Ni、Zn)、VAPO-31、MAPO-5(式中M=Cd、Cu、Mo、V/Mo、Zr)およびCoAPO-CJ40が挙げられる。アルミノホスファート(AlPOおよびAPO)の好ましい定義によれば、これらとして、アルミニウム、リンおよび酸素からなるすべての結晶性アルミノホスファート相、および特に材料AlPO-5、AlPO-21、AlPO-H3、AlPO-17およびその組成バリエーション、AlPO-12-TAMU、AlPO-11、AlPO-22、AlPO-8、AlPO-C、AlPO-25、AlPO-16、AlPO-31、AlPO-8、AlPO-H2、AlPO-31、AlPO-34、AlPO-D、AlPO-18、AlPO-EN3、AlPO-53(A)、AlPO-41、AlPO-52、AlPO4-ポルサイト、AlPO-24、AlPO-C、AlPO-33、AlPO-17およびその組成バリエーション、AlPO-20およびその組成バリエーション、AlPO-H2、AlPO-14、AlPO-54、AlPO-53(B)、AlPO-40、AlPO-35、AlPO-CJB1(任意にホスファート基の追加の存在を含む)、AlPO-40およびAlPO-36が挙げられる。

10

【0025】

本発明の文脈におけるアルミノシリコホスファート(SAPO)として、一般にすべての結晶性アルミノシリコホスファート相、特にSAPO材料SAPO-11、SAPO-47、SAPO-40、SAPO-43、SAPO-5、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-37、SAPO-35、SAPO-42、SAPO-56、SAPO-18、SAPO-41、SAPO-39およびCFSAPO-1Aが挙げられる。

20

【0026】

本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトは、Mg、Ca、Sr、Baおよびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のアルカリ土類金属を含む。一般に、本発明によれば、1種または複数のゼオライトがマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のアルカリ土類金属を含むならば、1種または複数のゼオライト中に存在するアルカリ土類金属の型および/または数に関してもアルカリ土類金属が1種または複数のゼオライト中に存在する方式に関してもいかなる制限も存在しない。しかし、本発明によれば、1種または複数のアルカリ土類金属は、好ましくは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびその2種以上の組合せからなる群から選択され、本発明の触媒の特に好ましい実施形態では、アルカリ土類金属はマグネシウムである。本発明の好ましい実施形態の代替では、触媒は、カルシウムおよび/またはストロンチウムをまったく含まない、または有意の量で含まない。

30

【0027】

したがって、本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライト中に存在するアルカリ土類金属は、Mg、Ca、Srおよびその2種以上の組合せからなる群から選択され、アルカリ土類金属は、より好ましくは、Mgであることが好ましい。

40

【0028】

1種または複数のアルカリ土類金属が触媒中の1種または複数のゼオライト中に存在する方式に関して、これらは、原則として、1種または複数のゼオライトの微細孔内および/またはゼオライト骨格の構成成分として、特に、ゼオライト骨格中の元素、好ましくは、ゼオライト骨格の構成成分としてのケイ素および/またはアルミニウムに対する少なくとも部分的な同形置換で、より好ましくは、アルミニウムに対する少なくとも部分的な同形置換で存在することができる。1種または複数のゼオライトの微細孔中の1種または複数のアルカリ土類金属の存在に関して、これらは、別個の化合物として、例えば、塩および/またはその中の酸化物として、および/またはゼオライト骨格に対する正の対イオンとして存在することができる。本発明によれば、1種または複数のアルカリ土類金属は

50

、少なくとも部分的に細孔中に、好ましくは、1種または複数のゼオライトの微細孔中に存在し、さらに好ましくは、1種または複数のアルカリ土類金属は、例えば、1種または複数のアルカリ土類金属の存在下で1種または複数のゼオライトを生成する過程で起こり得るように、および/またはすでに生成したゼオライト中で1種または複数のアルカリ土類金属とのイオン交換の実施によって生じ得るように、ゼオライト骨格の対イオンとして少なくとも部分的にその中に存在する。

【0029】

上ですでに指摘したように1種または複数のアルカリ土類金属の量に関して、それらが1種または複数のゼオライト中に存在する量に関して本発明に記載の特定の制限は存在しない。したがって、任意の可能な量の1種または複数のアルカリ土類金属が1種または複数のゼオライト中に、例えば、1種または複数のゼオライトの全量に対して全量で0.1~20質量%の1種または複数のアルカリ土類金属で存在することが原則として可能である。しかし、本発明によれば、1種または複数のアルカリ土類金属は、1種または複数のゼオライトの全量100質量%に対して全量で0.5~15質量%、さらに好ましくは、1~10質量%、さらに好ましくは、2~7質量%、さらに好ましくは、3~5質量%、およびさらに好ましくは、3.5~4.5質量%の範囲で存在することが好ましい。本発明の特に好ましい実施形態では、1種または複数のアルカリ土類金属は、1種または複数のゼオライト中に全量で3.8~4.2質量%の範囲で存在する。1種または複数のゼオライト中のアルカリ土類金属に対する上の質量パーセンテージのすべてについて、これらは、金属としての1種または複数のアルカリ土類金属に基づいて計算される。

【0030】

したがって、本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトは、それぞれの場合MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライト全量に対し、金属として計算(算出、換算)されて、全量で0.1~20質量%、好ましくは、0.5~15質量%、さらに好ましくは、1~10質量%、さらに好ましくは、2~7質量%、さらに好ましくは、3~5質量%、さらに好ましくは、3.5~4.5質量%の範囲、およびさらに好ましくは、3.8~4.2質量%の範囲の1種または複数のアルカリ土類金属を含むことが好ましい。しかし、本発明によれば、あるいは、MFI、MELおよび/またはMWW構造型は、それぞれの場合MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライト全量に対し、金属として計算されて、全量で0.1~10質量%、さらに好ましくは、0.5~5質量%、さらに好ましくは、0.8~3質量%、さらに好ましくは、1~2.5質量%、さらに好ましくは、1.2~2.2質量%の範囲、およびさらに好ましくは、1.6~2.0質量%の範囲で1種または複数のアルカリ土類金属を含むことも好ましい。

【0031】

本発明によれば、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒は、上記のゼオライトはもとより、特に本出願に記載の特定のおよび好ましい実施形態によって、1種または複数の金属酸化物の粒子をさらに含む。本発明によれば、触媒中で使用できる型の金属酸化物に関してもその中に存在できる多様な金属酸化物の数に関してもいかなる制限も存在しない。しかし、本発明によれば、不活性材料としておよび特に担持物質として、触媒材料で一般に使用される、好ましくは、大きなBET表面積を有する金属酸化物が好ましい。本発明によれば、材料の表面積に対する数字は、好ましくは、そのBET(Brunauer-Emmett-Teller)表面積に基づいており、これは、好ましくは、77Kにおける窒素吸着によるDIN66131で測定される。

【0032】

本発明で使用できる金属酸化物に関して、いかなる制限も存在しない。したがって、任意の適切な金属酸化物の化合物および2種以上の金属酸化物の化合物の混合物を使用することが原則として可能である。含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法で熱的に安定な金属酸化物を使用することが好ましく、金属酸化物は、好ましくは、結合剤として働く。したがって、触媒で使用される1種または複数の金属酸化物は、好ましくは、シリ

カ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミニウム - チタン混合酸化物、アルミニウム - ジルコニウム混合酸化物、アルミニウム - ランタン混合酸化物、アルミニウム - ジルコニウム - ランタン混合酸化物、チタン - ジルコニウム混合酸化物およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。さらに好ましくは、本発明によれば、1種または複数の金属酸化物は、シリカ、アルミナ、アルミニウム - チタン混合酸化物、アルミニウム - ジルコニウム混合酸化物、アルミニウム - ランタン混合酸化物、アルミニウム - ジルコニウム - ランタン混合酸化物およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。本発明によれば、触媒中の粒子として金属酸化物であるアルミナを使用することが特に好ましい。

【0033】

さらに、本発明に記載の含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒に含まれる1種または複数の金属酸化物中に含み得るさらなる元素および化合物に対して特定の制限は存在しない。したがって、任意の適切なさらなる元素および化合物は、1種または複数の金属酸化物中に含むことができ、1種または複数の金属酸化物がリンを含むことが好ましい。リンが、本発明の前記好ましい実施形態に記載の1種または複数の金属酸化物中に含まれ得る形態に関して、特定の制限は、適用されないので、リンは、元素の形態でおよび/またはリン含有塩もしくは分子の形態など、リン含有化合物として含むことができる。しかし、本発明によれば、リンが1種または複数の金属酸化物中に含まれる本発明の好ましい実施形態にしたがって、前記リンが、少なくとも部分的に酸化物形態でその中に存在することが特に好ましい。

【0034】

したがって、本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトは、リンを含み、そのリンは、少なくとも部分的に酸化物形態で存在することが好ましい。

【0035】

本発明によれば、金属酸化物は、少なくとも部分的に非晶質形態であることがさらに好ましい。金属酸化物が少なくとも部分的に結晶質形態で使用され、金属酸化物がリンをさらに含む本発明の好ましい実施形態では、金属酸化物中に存在するリンは、金属酸化物の結晶構造の一部分としてその中に存在せず、したがって金属酸化物の結晶性を少なくとも部分的に要求すると思われる結晶構造の要素または一部分を形成しないことが好ましい。より詳細には、本発明によれば、驚くべきことに、具体的には本発明に記載の1種または複数のアルカリ土類金属含有ゼオライトと組み合わせ、含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法における添加剤および/または結合剤として金属酸化物にリンを施用することによって触媒上のコークスの形成が有効に抑制され、その結果として寿命期間を大幅に延長され得るのみならず、予想外に、望ましくない副生物、特にメタンの形成が大幅におよび持続的に低減されることが判明した。

【0036】

上で指摘したように、本発明によれば、1種または複数の金属酸化物、特に本出願に記載の特定のおよび好ましい実施形態に記載の1種または複数の金属酸化物の粒子は、リンを含むことが好ましい。リンが前記好ましい実施形態に記載の1種または複数の金属酸化物の粒子中に存在する形態に関して、少なくとも一部分のリンが酸化物形態であるならば、いかなる特定の制限も存在しない。本発明によれば、リンが酸素と結合して存在する場合、すなわち、少なくとも一部分のリンが酸素を含む、特に少なくとも一部分のリンの酸素に対する共有結合を含む化合物中に少なくとも部分的に存在する場合、リンは酸化物形態である。本発明によれば、少なくとも部分的に酸化物形態であるリンは、リンの酸化物および/またはリンの酸化物誘導体を含むことがさらに好ましい。本発明に記載のリンの酸化物として、特に三酸化リン、四酸化二リン、五酸化リンおよびその2種以上の混合物が挙げられる。加えて、本発明によれば、リンおよび特に酸化物形態のリンは、少なくとも部分的に非晶質形態であり、リンおよび特に酸化物形態のリンは、さらに好ましくは、基本的に非晶質形態で存在することが好ましい。本発明によれば、リンおよび特に酸化物

10

20

30

40

50

形態のリンは、リンおよび特に触媒中において結晶質形態で存在する酸化物形態のリンの割合が、リンを元素として計算（算出）して、1種または複数の金属酸化物の粒子の全量100質量%に対して1質量%以下、好ましくは、0.5質量%以下、さらに好ましくは、0.1質量%以下、さらに好ましくは、0.05質量%以下、さらに好ましくは、0.001質量%以下、さらに好ましくは、0.0005質量%以下の量、およびさらに好ましくは、0.0001質量%以下の量である場合、基本的に非晶質形態である。

【0037】

少なくとも部分的に酸化物形態であるリンが、好ましくは、触媒の1種または複数の金属酸化物中に存在する方式に関して、本発明によれば、それが存在する方式に関しても、1種または複数の金属酸化物中に存在するリンの量に関してもいかなる特定の制限も存在しない。したがって、リンが存在し得る方式に関して、このことは、元素としてのおよび/または1種または複数の独立した化合物としてのおよび/または1種または複数の金属酸化物中に組み込まれた、例えば、1種または複数の金属酸化物のドーパントの形態での1種または複数の金属酸化物に原則として適用可能であり、これには、特に、リンと1種または複数の金属酸化物が少なくとも部分的に混合酸化物および/または固溶体を形成する実施形態が含まれる。本発明によれば、リンは、好ましくは、部分的に、1種または複数の酸化物および/または酸化物誘導体の形態で粒子中の1種または複数の金属酸化物に施用され、リンの1種または複数の酸化物および/または酸化物誘導体は、さらに好ましくは、リンの1種または複数の酸を用いたおよび/またはその塩の1種または複数を用いた1種または複数の金属酸化物の処理に由来する。リンの1種または複数の酸とは、好ましくは、ホスフィン酸、ホスホン酸、リン酸、ペルオキシリン酸、ハイポジホスホン酸、ジホスホン酸、ハイポニリン酸、ニリン酸、ペルオキシニリン酸およびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の酸を指す。さらに好ましくは、1種または複数のリン酸は、ホスホン酸、リン酸、ジホスホン酸、ニリン酸およびその2種以上の混合物からなる群から、さらに好ましくは、リン酸、ニリン酸およびその混合物からなる群から選択され、本発明の特に好ましい実施形態では、1種または複数の金属酸化物中に存在するリンは、少なくとも部分的に、リン酸を用いたおよび/または1種または複数のリン酸塩を用いた1種または複数の金属酸化物の処理に由来する。

【0038】

本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトはリンを含むことがさらに好ましい。これは、1種または複数の金属酸化物がリンを含むか否かとは独立に適用され、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒では、1種または複数の金属酸化物とMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトの両方がリンを含むことが本発明によれば特に好ましい。リンが、1種または複数のゼオライト中に存在する形態に関して、同じことが、1種または複数の金属酸化物中に好ましくは存在するリンに関して、特に酸化物形態でのその部分的存在に関して本出願で記載のように適用される。本発明によりリンが1種または複数のゼオライト中に存在する方式に関して、本発明によれば、それは、好ましくは、独立のリン含有化合物としてかおよび/またはゼオライト骨格に対する対イオンとしてのいずれかでゼオライト骨格の細孔中に、特にその微細孔中に存在し、リンは、より好ましくは、ゼオライト骨格の細孔中に独立化合物として少なくとも部分的に存在する。

【0039】

したがって、本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトがリンを含み、そのリンが少なくとも部分的に酸化物形態である含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒の実施形態がさらに好ましい。

【0040】

一方でMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトおよび他方で1種または複数の金属酸化物の粒子が、本発明に記載の触媒中に存在する比に関して、原則として特定の制限は存在せず、その比は、好ましくは、本出願に記載の特定のおよび好ましい使用による触媒の好ましい本発明の使用の少なくとも1つにおける触媒の

10

20

30

40

50

使用、特に含酸素化合物をオレフィンに変換するための使用に適したものに対応する。したがって、本発明に記載のおよび特に本発明の特定のおよび好ましい実施形態に記載の触媒中のゼオライトと金属酸化物との質量比は、 $10 : 90 \sim 95 : 5$ の範囲であってよい。しかし、本発明によれば、ゼオライト：金属酸化物の質量比は、好ましくは、 $20 : 80 \sim 90 : 10$ の範囲、さらに好ましくは、 $40 : 60 \sim 80 : 20$ の範囲、さらに好ましくは、 $45 : 55 \sim 70 : 30$ の範囲、およびさらに好ましくは、 $50 : 50 \sim 75 : 25$ の範囲である。本発明の特に好ましい実施形態では、ゼオライト：金属酸化物の質量比は、 $55 : 45 \sim 65 : 35$ の範囲である。本発明の文脈では、ゼオライト：金属酸化物の質量比は、特に、複数のゼオライトの一つまたはすべての全質量と複数の金属酸化物の一つまたはすべての粒子の全質量との質量比を指す。

10

【0041】

したがって、本発明によれば、触媒中のゼオライト：金属酸化物の質量比が、 $10 : 90 \sim 95 : 5$ の範囲、好ましくは、 $20 : 80 \sim 90 : 10$ の範囲、より好ましくは、 $40 : 60 \sim 80 : 20$ の範囲、より好ましくは、 $45 : 55 \sim 70 : 30$ の範囲、より好ましくは、 $50 : 50 \sim 75 : 25$ の範囲、およびより好ましくは、 $55 : 45 \sim 65 : 35$ の範囲である、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒の実施形態が好ましい。

【0042】

本発明に記載の触媒中に好ましくは存在し得るリンの量に関して、原則としていかなる制限も存在せず、そのためにすべての考えられる可能な限りのリン含量が、触媒中に存在してよく、これらは、好ましくは、触媒が、本出願に記載の特定のまたは好ましい触媒の使用の少なくとも1つで、特に含酸素化合物をオレフィンに変換するために使用できるように選択される。したがって、本発明に記載の触媒中のリンの全量は、例えば、 $0.1 \sim 20$ 質量%の範囲であってよく、リンの全量は、MFI、MELおよび/またはMWW構造型のゼオライトの全質量と1種または複数の金属酸化物の粒子の全質量との和に対するものであり、リンは、元素として計算される。しかし、本発明によれば、触媒中のリンの全量は、好ましくは、 $0.5 \sim 15$ 質量%の範囲、さらに好ましくは、 $1 \sim 10$ 質量%、さらに好ましくは、 $2 \sim 7$ 質量%、さらに好ましくは、 $2.5 \sim 5$ 質量%、さらに好ましくは、 $3.5 \sim 4.5$ 質量%、さらに好ましくは、 $3.3 \sim 4.2$ 質量%、およびさらに好ましくは、 $3.5 \sim 4$ 質量%の範囲である。本発明の特に好ましい実施形態では、ゼオライトの全質量と1種または複数の金属酸化物の粒子の全質量との和に対する触媒中のリンの全量は、 $3.6 \sim 3.8$ 質量%の範囲であり、リンは、元素として計算される。

20

30

【0043】

したがって、本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型のゼオライトの全質量と1種または複数の金属酸化物の粒子の全質量との和に対しておよび元素として計算された含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒中のリンの全量は、 $0.1 \sim 20$ 質量%、好ましくは、 $0.5 \sim 15$ 質量%、さらに好ましくは、 $1 \sim 10$ 質量%、さらに好ましくは、 $2 \sim 7$ 質量%、さらに好ましくは、 $2.5 \sim 5$ 質量%、さらに好ましくは、 $3 \sim 4.5$ 質量%、さらに好ましくは、 $3.3 \sim 4.2$ 質量%、さらに好ましくは、 $3.5 \sim 4$ 質量%の範囲、およびさらに好ましくは、 $3.6 \sim 3.8$ 質量%の範囲であることが好ましい。

40

【0044】

本発明に記載の触媒が存在する形態に関して、同様にいかなる制限も存在せず、そのために1種または複数のゼオライトおよびその中に存在する1種または複数の金属酸化物の粒子は、原則として、任意の可能なおよび適切な方式で合わさって触媒を得ることができ、その形態は、好ましくは、触媒が少なくとも本出願に記載の特定のまたは好ましい使用の一つにおいて、および特に含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒の使用に適するように選択される。この文脈では、触媒は、好ましくは、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子との、好ましくは、1種または複数のゼオライトと本出願に記載の特定のまたは好ましい実

50

施形態のうちの一つに記載の1種または複数の金属酸化物の粒子との混合物を含む成形体の形態である。本発明の特に好ましい実施形態では、成形体は押出成形物である。

【0045】

したがって、本発明によれば、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒、および特に本発明の特定のまたは好ましい実施形態のうちの一つに記載の触媒は、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子との混合物を含む成形体の形態であることが好ましい。

【0046】

本発明によれば、触媒は、9.0質量%以下の吸水率を示す。したがって、本発明に記載の含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒は、低い吸水率、すなわち、高い疎水性を示し、触媒は、8.0質量%以下、より好ましくは、7.0質量%以下、より好ましくは、6.0質量%以下、およびより好ましくは、5.5質量%以下の吸水率を示すことが好ましく、より好ましくは、触媒は、0.5~5.0質量%、より好ましくは、1.0~4.5質量%、より好ましくは、1.5~4.0質量%、およびより好ましくは、2.0~3.5質量%の範囲の吸水率を示す。しかし本発明によれば、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒は、2.0~3.0質量%の範囲の吸水率を示すことが特に好ましい。

10

【0047】

本発明の意味内では、質量%で表された材料の、詳細には、本発明の任意の特定のおよび好ましい実施形態で規定されたゼオライト材料の吸水率とは、好ましくは、乾燥試料、すなわち、RH0%で測定された試料質量と比較した質量増で表された相対湿度(RH)85質量%における材料の吸水率を指す。本発明によれば、RH0%で測定された試料質量とは、残留水分が試料を100まで(加熱勾配5/分)加熱し、窒素流下で6時間それを保持することによって除去された試料を指すことが好ましい。本発明によれば、本方法の任意の特定のおよび好ましい実施形態に対して規定された材料の吸水率とは、本出願の実験の章に記載の水の吸着/脱着等温線を測定するための手順により得られるようなRH85%における材料の、詳細には、ゼオライト材料の吸水率を指すことが特に好ましい。

20

【0048】

本発明に記載の触媒は、それが、本発明に記載のおよび特に本出願に記載の特定のまたは好ましい実施形態の任意の一つに記載のMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子とを含むならば、任意の適切な方式で製造することができる。1種または複数のゼオライトおよび/または1種または複数の金属酸化物の粒子に関して本発明に記載のおよび特に本出願に記載の特定のまたは好ましい実施形態の任意の一つに記載のMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子との混合物を含む成形体の形態で触媒を製造することが好ましい。

30

【0049】

したがって、本発明はまた、本発明に記載の触媒および特にその特に好ましい実施形態の任意の一つに記載の触媒を製造するための方法であって、

40

(I) MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子とを含み、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトが、Mg、Ca、Sr、Baおよびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のアルカリ土類金属を含む触媒を提供する工程と、

(II) 触媒を1種または複数のシリル化剤で処理する工程と、

(III) 任意に、(II)で得られたシリル化触媒をか焼する工程とを含む方法に関する。

【0050】

本発明に記載の触媒を製造するための本発明の方法の工程(I)に関して、本発明の方

50

法で9.0質量%以下の吸水率を示す触媒を得ることができるならば、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトに対しても、Mg、Ca、Sr、Baおよびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のアルカリ土類金属に関しても、その中でそれぞれ用いることができる1種または複数の金属酸化物の粒子に関しても特定の制限は適用されない。しかし、本発明によれば、工程(I)で提供される触媒は、前の章で記載の任意の本発明の特に好ましい実施形態に記載の、詳細には、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトに対する、および1種または複数の金属酸化物に関しての、およびMg、Ca、Sr、Baおよびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のアルカリ土類金属に関しての触媒であることが好ましい。

10

【0051】

しかし、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒を製造するための本発明の方法により、工程(I)で提供される触媒は、

(I.a) 1種または複数のMFI、MELおよび/またはMWW構造型のゼオライトを提供する工程と、

(I.b) 好ましくはスプレー含浸によって、1種または複数のMFI、MELおよび/またはMWW構造型のゼオライトに1種または複数のアルカリ土類金属を含む溶液を含浸させる工程と、

(I.c) 任意に、(I.b)で得られた1種または複数の含浸ゼオライトを乾燥する工程と、

20

(I.d) 任意に、(I.b)または(I.c)で得られた1種または複数の含浸ゼオライトをか焼する工程と

(I.e) MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数の含浸され、任意に乾燥されたおよび/またはか焼されたゼオライトと、1種または複数の溶媒と、1種または複数の金属酸化物の粒子および/または1種または複数の金属酸化物の1種または複数の粒子の前駆体化合物とを含む混合物を調製する工程と、

(I.f) (I.e)で得られた混合物を均質化する工程と、

(I.g) (I.f)で得られた均質化混合物を押出成形する工程と、

(I.h) 任意に、(I.g)で得られた押出成形物を乾燥する工程と、

(I.i) 任意に、(I.g)または(I.h)で得られた押出成形物をか焼する工程と

30

を含む方法によって得ることができるおよび/または得られることが、特に好ましい。

【0052】

本発明によれば、触媒を製造するための本発明の方法の工程(I)で提供される触媒は工程(I.a)~(I.i)を含む方法により取得されることが、特に本発明の方法の工程(I)は工程(I.a)~(I.i)を含むことが、特に好ましい。

【0053】

MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトが工程(I.a)で提供される形態に関して、特にその中に存在できるさらなる元素または化合物に関して原則としていかなる制限も存在しない。したがって、1種または複数のゼオライトの微細孔中に存在できるイオンおよび化合物に関して、特に、微細孔中に存在する場合により負に帯電したゼオライト骨格に対する対イオンに関して一般にいかなる制限も存在しない。したがって、1種または複数のゼオライトは、ゼオライト骨格の場合により負の電荷が1種または複数の多様なカチオン性元素および/または化合物で相殺される形態であってよく、これは、好ましくは、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ およびその2種以上の組合せからなる群から、さらに好ましくは、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ およびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のカチオン性元素および/または化合物によって少なくとも部分的に実現される。本発明の特に好ましい実施形態では、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトは、任意に、負に帯電したゼオライト骨格に対する対イオンとして H^+ および/または Na^+ 、および好ま

40

50

しくは、 H^+ を含むが、このことは、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトがより好ましくは、本発明に記載の方法の工程(I . a)におけるそのそれぞれのH形態で提供されることを意味する。

【0054】

それによって工程(I . a)におけるMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトがそれぞれ少なくとも部分的にそのH形態で提供される本発明の特に好ましい実施形態では、これらは、対応するイオン交換によって所望のH形態に変換することができる。それによって(I . a)で提供するための1種または複数のゼオライトが、任意にH形態に変換される触媒を製造するための方法の好ましい実施形態では、これが実施され、1種または複数のゼオライトの変換が好ましくは、イオン交換によって行われる方式に関して原則として特定の制限は存在しない。それによってMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトのH形態への変換が、工程(I . a)における提供のために1つまたは複数のイオン交換工程で行われる触媒を製造するための方法の好ましい実施形態に関して、ゼオライト骨格に対する対イオンの少なくとも一部が H^+ イオンと交換できるならば、これが実施される方式に関する特定の制限は、やはり存在しない。イオン交換のための好ましい実施形態では、1種または複数のゼオライトは、プロトン化揮発性塩基、好ましくは、プロトン化揮発性アミンの溶液と、より好ましくは、アンモニウム塩溶液と、あるいは酸とおよび好ましくは酸水溶液と、好ましくは鉱酸の水溶液と接触する。好ましくは使用されるアンモニウム塩に関して、1種または複数のゼオライト中に存在する対イオンの少なくとも一部のアンモニウムとの交換が実現できるならば、全体としての制限は存在しない。例えば、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $(NH_4)_2SO_4$ およびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数のアンモニウム塩を使用することが、この目的のために可能である。したがって1種または複数のゼオライト中に存在する対イオンの少なくとも一部の H^+ との交換が実現できるならば、イオン交換のために使用できる酸および特に鉱酸に関して同じことが適用される。したがって、例えば、イオン交換のための鉱酸 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 およびまたその2種以上の混合物の溶液を使用することが可能である。好ましいイオン交換用に使用されるプロトン化揮発性塩基または酸の溶液の濃度に関して、ゼオライト骨格の対イオンの少なくとも一部が交換でき、および1種または複数の酸を使用する場合、溶液のpHがゼオライト骨格のいかなる顕著な溶解をももたらさないならば、いかなる特定の制限も存在しない。したがって、例えば、1~50質量%の濃度を有する塩のまたは酸の溶液を使用することが可能であり、イオン交換のために5~30質量%、より好ましくは、10~25質量%の濃度を使用することが好ましい。したがって、塩溶液または酸溶液とイオン交換される1種または複数のゼオライトとの質量比に関しても同じことが適用される。したがって、イオン交換用に使用される溶液と1種または複数のゼオライトの質量比は、例えば、1~20の範囲であってよく、質量比は、好ましくは、2~10の範囲、さらに好ましくは、4~7の範囲である。

【0055】

したがって、特に好ましい実施形態では、イオン交換は、工程(I . a)における1種または複数のゼオライトの提供の前に実施される。プロトン化揮発性塩基、および好ましくは、プロトン化揮発性アミン、より好ましくは、アンモニウムとのイオン交換が実施される本発明に記載の方法で使用される触媒を製造する特に好ましい実施形態では、イオン交換および任意の洗浄工程後および/または任意の乾燥工程後に、さらなる焼工程を実施してイオン交換されたゼオライトから揮発性塩基、より好ましくは、アンモニアを完全に除去することがさらに好ましい。

【0056】

本発明に記載の方法の工程(I . b)および(I . i)における含浸の方式に関して、含浸は、任意の適切な方法、例えば、浸漬による含浸、スプレー含浸および/または毛細管含浸によって実施することができる。しかし、本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、工程(I . b)における含浸は、スプレー含浸によって実施される。

【0057】

(I . e)または(I . e . 3)で提供される混合物の固体濃度に関して、本発明によれば、工程(I . f)による混合物の均質化および(I . f)で得られた均質化混合物の(I . g)における押出成形が可能であるならば、いかなる特定の制限も存在しない。したがって、(I . e)または(I . e . 3)で提供される混合物の固体濃度は、例えば、40 ~ 85質量%の範囲であってよく、本発明に記載の固体濃度は、好ましくは、50 ~ 75質量%の範囲、さらに好ましくは、55 ~ 70質量%の範囲である。触媒を製造するための本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、(I . e)または(I . e . 3)で提供される混合物の固体濃度は、60 ~ 65質量%の範囲である。

【0058】

工程(I . f)の均質化に関して、本発明によれば、いかなる特定の制限も存在せず、そのために、任意の考えられる手順を選択して工程(I . e)または(I . e . 3)で調製される混合物の均一な混合物を得ることが可能であり、その目的のために、例えば、攪拌、混練、かき混ぜ、振動またはその2つ以上の組合せからなる群から選択される1つまたは複数の方法を使用することが可能である。本発明によれば、(I . e)または(I . e . 3)で調製される混合物は、好ましくは、工程(I . f)で攪拌および/または混練によって均質化され、混練によって工程(I . f)で均質化されることが特に好ましい。

【0059】

触媒を製造するための本発明に記載の方法の好ましい実施形態では、工程(I . e)での混合物の調製で、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数の含浸され、任意に乾燥されたおよび/または焼かれたゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子および/または1種または複数の金属酸化物の1種または複数の粒子の前駆体化合物とを含む第1の混合物が、最初に調製され、これは、好ましくは、1種または複数の溶媒を添加する前に解膠助剤で処理され、解膠は、好ましくは、酸処理によって実施される。好ましい酸処理用に使用される酸に関して、本発明によれば、酸処理用に使用される酸の量または型に関するいかなる特定の制限も存在せず、これは、第1の混合物の成分が単にエッチングされるのみであり、1種または複数のゼオライトおよび1種または複数の金属酸化物の粒子および/または前駆体化合物がそれによってわずかに攻撃されるのみであるように、より詳細には、触媒としてのその作用がそれによって実質的に制限されないようにそれぞれの場合選択される。したがって、本発明によれば、弱酸、特にこの目的のための短鎖カルボン酸、好ましくは、(C₁ ~ C₄)カルボン酸、さらに好ましくは、(C₁ ~ C₃)カルボン酸、さらに好ましくは、酢酸および/またはギ酸を使用することが好ましく、特にギ酸が、好ましい酸処理のために使用される。

【0060】

しかし、本発明によれば、工程(I . e)で、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数の含浸され、任意に乾燥されたおよび/または焼かれたゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子および/または1種または複数の金属酸化物の1種または複数の粒子の前駆体化合物とを含む混合物は、工程(I . e . 1)で最初に提供され、続いて、(I . e . 2)で得られた混合物を工程(I . e . 3)で1種または複数の溶媒と混合する前にリンの1種または複数の酸と工程(I . e . 2)で混合されることがさらに好ましい。詳細には、リン含有触媒を得るために混合物内にリンを導入する工程に加えて、この工程によって解膠が実施されることが好ましい。酸処理用に使用されるリンの酸(複数可)に関して、酸処理用に使用されるリンの酸(複数可)の量または型に関する本発明による特定の制限は存在せず、これらは、好ましくは、第1の混合物の成分が単にエッチングされるのみであり、1種または複数のゼオライトおよび1種または複数の金属酸化物の粒子および/またはその前駆体化合物がそれによってわずかに攻撃されるのみであるように、より詳細には、触媒としてのその作用が結果として実質的に制限されないように選択される。したがって、本発明によれば、リンの任意の適切な酸、およびまたリンの2種以上の酸の任意の適切な混合物を使用することが原則として可能である。本発明に記載の方法の代替の特定の実施形態では、ホスフィン酸、ホスホン酸、リン酸、ペル

10

20

30

40

50

オキソリン酸、ハイポジホスホン酸、ジホスホン酸、ハイポニリン酸、ニリン酸、ペルオキソニリン酸およびその2種以上の混合物からなる群から選択されるリンの1種または複数の酸が、(I . e . 2)で使用される。さらに好ましくは、ホスホン酸、リン酸、ジホスホン酸、ニリン酸、およびその2種以上の混合物からなる群から、さらに好ましくは、リン酸、ニリン酸、およびその混合物からなる群から選択されるリンの1種または複数の酸が、使用され、および、(I . e . 1)で得られた混合物が、(I . e . 2)でリンの1種または複数の酸と混合される本発明に記載の方法の代替の特に好ましい実施形態では、リン酸がこのために使用される。

【0061】

したがって、工程(I . e)が、

(I . e . 1) MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数の含浸され、任意に乾燥されたおよび/または焼かれたゼオライトと、1種または複数の金属酸化物の粒子および/または1種または複数の金属酸化物の1種または複数の粒子の前駆体化合物とを含む混合物を調製する工程と、

(I . e . 2) (I . e . 1)で得られた混合物をリン含有溶液、好ましくは、リン酸と混合する工程と、

(I . e . 3) (I . e . 2)で得られた混合物を1種または複数の溶媒と混合する工程と

を含むことが、本発明によりさらに好ましい。

【0062】

触媒を製造するための本発明に記載の方法のさらに好ましい実施形態では、流動化助剤が、(I . e)または(I . e . 3)で混合物を調製するために使用される。本発明に記載の方法の好ましい実施形態で使用できる粘性添加剤および特に流動化助剤に関して、それらが、所望の方式で混合物の粘度に影響を与えるために、ならびに特に(I . e)または(I . e . 3)で得られた混合物のおよび工程(I . g)での均質化混合物の押出成形に適した(I . f)で得られた均質化混合物の粘度を確立するために適しているならば、特定の制限は存在しない。特に(I . h)の任意の乾燥工程および/または工程(I . i)の任意のか焼工程によって、押出成形物から少なくとも部分的におよび好ましくは実質的に残渣なしで除去できる本発明に記載の粘性添加剤および特に流動化助剤を使用することが特に好ましく、工程(I . h)および/または(I . i)で押出成形物から揮発しておよび/または押出成形物の好ましい加熱の場合において工程(I . h)での加熱分解の結果としておよび/または熱分解の結果として工程(I . i)で分解してしたがって押出成形物から逃げ出し得る揮発性化合物および特にガスを生じる流動化助剤を使用することがさらに好ましい。したがって、好ましい実施形態では、流動化助剤として任意の適切な物質または任意の適切な物質の混合物を使用することが原則として可能であり、触媒を製造するための本発明に記載の方法の特定のおよび好ましい実施形態により、押出成形物から少なくとも部分的におよび好ましくは実質的に残渣なしで除去できるものを使用することが好ましい。したがって、使用される流動化助剤は、好ましくは、有機物質または有機物質の混合物、特に有機ポリマー、さらに好ましくはデンプン誘導体である。

【0063】

好ましくは(I . e)または(I . e . 3)で混合物を調製するために使用される1種または複数の流動化助剤に関して、任意の適切な流動化助剤を任意の適切な量で用い得るように、用い得る型に関してもその量に関しても原則として特定の制限は適用されない。したがって、例として、1種または複数の流動化助剤は、ポリマー、炭水化物、グラファイト、およびその2種以上の混合物からなる群から選択することができ、好ましくは、1種または複数の流動化助剤は、ポリマー性ビニル化合物、ポリアルキレンオキシド、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、セルロースおよびセルロース誘導体、糖類、およびその2種以上の混合物からなる群、より好ましくは、ポリスチレン、C2~C3ポリアルキレンオキシド、セルロース誘導体、糖類、およびその2種以上の混合物からなる群、より好ましくは、ポリスチレン、ポリエチレンオキシド、C1~C

10

20

30

40

50

2 ヒドロキシアルキル化および/またはC 1 ~ C 2 アルキル化セルロース誘導体、糖類、およびその2種以上の混合物からなる群、より好ましくは、ポリスチレン、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルメチルセルロース、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。本発明の方法によれば、(I . e) または (I . e . 3) で好ましくは添加される1種または複数の流動化助剤は、ポリスチレン、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルメチルセルロース、およびその2種以上の混合物からなる群から選択されることが、特に好ましく、1種または複数の流動化助剤は、ポリスチレン、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルメチルセルロース、およびその2種以上の混合物からなる群から選択された1種または複数からなることがよりさらに好ましく、より好ましくは、1種または複数の流動化助剤がヒドロキシエチルメチルセルロースからなる。

10

【 0 0 6 4 】

本発明によれば、リンは、それぞれ工程 (I . g) でのその押出成形、および工程 (I . h) および (I . i) でのその任意の乾燥および/またはか焼後に触媒に添加されることがさらに好ましい。したがって、本発明の方法によれば、工程 (I) は、

(I . j) 任意に乾燥されたおよび/またはか焼された押出成形物にリン含有溶液、好ましくは、リン酸を含浸する工程と、

(I . k) 任意に、(I . j) で得られた含浸押出成形物を乾燥する工程と、

(I . l) 任意に、(I . j) または (I . k) で得られた押出成形物をか焼する工程と

をさらに含むことがさらに好ましい。

20

【 0 0 6 5 】

工程 (I . j) での任意に乾燥されたおよび/またはか焼された押出成形物の好ましい含浸または工程 (I . e . 2) における (I . e . 1) で得られた混合物とリン含有溶液との混合に関して、このために使用できるリン含有溶液に関するいかなる特定の制限も存在せず、好ましくは、含浸は、工程 (I . k) または (I . h) の任意の乾燥および/または工程 (I . l) または (I . i) の任意のか焼後、1種または複数の金属酸化物の粒子中に存在するリンの少なくとも部分的な酸化形態をもたらす。したがって、このために任意の適切なリン含有溶液を使用することが原則として可能である。本発明によれば、例えば、リン含有および酸素含有塩および/または酸を使用することが可能であり、その溶解度は、特に、本発明に記載の方法の特に工程 (I . j) または (I . e . 2) で使用される本発明に記載の特定のおよび好ましい溶媒に基づいている。したがって、それぞれの場合塩および/または酸として、ホスフィナート、ホスホナート、ホスファート、ペルオキシホスファート、ハイポジホスホナート、ジホスホナート、ハイポジホスホナート、ジホスファート、ペルオキシジホスファートおよびその2種以上の混合物の溶液を使用することが可能である。

30

【 0 0 6 6 】

しかし、本発明によれば、ホスホナート、ホスファート、ジホスホナート、ジホスファートおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される塩に由来するリン含有および酸素含有塩および/または酸の溶液、特に水溶液を使用することが好ましく、特に、好ましくはホスホン酸、リン酸、ジホスホン酸、二リン酸およびその2種以上の混合物からなる群から選択されるリンの1種または複数の酸を好ましくは水溶液として含むリン含有溶液が工程 (I . j) または (I . e . 2) で使用される。工程 (I . j) で任意に乾燥されたおよび/またはか焼された押出成形物を含浸するためにまたは本発明に記載の方法の工程 (I . e . 2) において (I . e . 1) で得られた混合物を混合するためにリン酸溶液、好ましくはリン酸水溶液を使用することが特に好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

本発明の方法の好ましい実施形態で好ましくは使用されるリン含有溶液に関して、任意に乾燥されたおよび/またはか焼された押出成形物の適切な含浸が工程 (I . j) で実現できるまたはそれが工程 (I . e . 2) において (I . e . 1) で得られた混合物を混合するために適切であるならば、その中に存在するリンの濃度に関するいかなる特定の制限

50

も原則として存在しない。したがって、リン含有および酸素含有塩および/または酸が使用される本発明の好ましい実施形態では、例えば、使用された溶液の好ましくは使用された水溶液の0.1~90質量%の範囲の溶液中のリン含有および酸素含有塩および/または酸の全濃度を使用することが可能である。しかし、本発明によれば、0.5~70質量%、さらに好ましくは、1~50質量%、さらに好ましくは、5~40質量%、さらに好ましくは、10~35質量%、さらに好ましくは、15~35質量%、およびよりさらに好ましくは、18~25質量%の範囲で本発明の特定のおよび好ましい実施形態に記載のリン含有および酸素含有塩および/または酸の濃度を使用することが好ましい。本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、本発明に記載の方法の工程(I.j)における好ましいリン含有および酸素含有塩および/または酸の濃度は、使用された溶液の全質量に対して19~22質量%の範囲である。(I.e.1)で得られる混合物が、(I.e.2)でリン含有溶液と、好ましくはリンの1種または複数の酸、さらに好ましくはリン酸と混合される本発明に記載の方法の代替では、使用される溶液、好ましくは使用される水溶液の5~99質量%の範囲の溶液中のリン含有および酸素含有塩および/または酸の全濃度を使用することが好ましい。しかし、本発明によれば、10~98質量%、さらに好ましくは、30~95質量%、さらに好ましくは、50~92質量%、さらに好ましくは、60~90質量%、さらに好ましくは、70~89質量%、およびよりさらに好ましくは、80~88質量%の範囲での本発明の特定のおよび好ましい実施形態に記載のリン含有および酸素含有塩および/または酸の濃度を使用することが好ましい。本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、本発明に記載の方法の工程(I.j)における好ましいリン含有および酸素含有塩および/または酸の濃度は、使用された溶液の全質量に対して83~87質量%の範囲である。

【0068】

(I.e.1)で得られる混合物が、(I.e.2)でリン含有溶液と混合される本発明の方法の特定の実施形態では、次いで(I.g)、(I.h)および/または(I.i)に対応して得られる任意に乾燥されたおよび/またはか焼された押出成形物は、本発明またはその特定のおよび好ましい実施形態に記載の方法において続いての工程(I.j)でリン含有溶液を含浸される。本発明に記載の方法にしたがって、こうした好ましい実施形態では、(I.j)で得られた含浸された押出成形物は、任意に、本発明またはその特定のおよび好ましい実施形態に記載の方法においてさらなる工程(I.k)で任意に乾燥され、本発明またはその特定のおよび好ましい実施形態に記載の方法においてさらなる工程(I.l)で任意にか焼される。したがって、記載された実施形態での製造には、(I.e.2)でおよび(I.j)で1種または複数の金属酸化物および/またはその前駆体化合物内へのリンの二重の導入が含まれる。しかし、本発明の触媒を製造するための特に有効な方法が提供されるように、(I.g)、(I.h)および/または(I.i)で得られた押出成形物のリンまたはリン含有化合物による含浸が実施されない本発明の触媒を製造するための本発明に記載の方法の実施形態が特に好ましい。

【0069】

本発明の触媒を製造するための本発明に記載の方法では、特に本出願に記載の特定のおよび好ましい実施形態では、工程(I.a)で提供されるMFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトの特性および特に粒径および/または形態に関するいかなる制限も原則として存在しない。しかし、工程(I.a)で提供されるゼオライトの粒径によっては、1つまたは複数の工程を、本発明に記載の方法中に、好ましくは工程(I.b)の含浸後にまたは工程(I.c)の任意の乾燥後にまたは工程(I.d)の任意のか焼後に任意に実施して1種または複数のゼオライトを好ましい粒径にする。この関連で、これが、本発明に記載の、特に本発明の特定のおよび好ましい実施形態に記載の方法中のさらなる工程の実施に適しており、粒径が、工程(I.g)の押出成形を実施するために、特に押出成形物の大きさおよび/または形状に応じて特に適切であるべきならば、1種または複数のゼオライトの粒径に関する特定の制限は最初には存在しない。したがって、本発明に記載の方法の特定の実施形態では、1つまたは複数の工程を、工程

10

20

30

40

50

(I . b) の含浸後にまたは工程 (I . c) の任意の乾燥後にまたは工程 (I . d) の任意のか焼後に実施して M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種または複数の含浸され、任意に乾燥されたおよび / またはか焼されたゼオライトを 5 ~ 1 0 0 0 μ m の範囲の粒径 D_{50} にする。本発明に記載の方法のさらなる好ましい実施形態では、1 種または複数のゼオライトが、1 つまたは複数の前述の工程後、1 つまたは複数の工程で 1 0 ~ 7 5 0 μ m、さらに好ましくは、3 0 ~ 5 0 0 μ m、さらに好ましくは、5 0 ~ 3 0 0 μ m、さらに好ましくは、7 0 ~ 2 0 0 μ m、およびよりさらに好ましくは、8 0 ~ 1 5 0 μ m の範囲の粒径 D_{50} にされる。本発明に記載の方法のよりさらなる好ましい実施形態では、1 種または複数の含浸され、任意に乾燥されたおよび / またはか焼されたゼオライトは、工程 (I . b) の含浸後にまたは工程 (I . c) の乾燥後にまたは工程 (I . d) のか焼後に 1 つまたは複数の工程で 9 0 ~ 1 2 0 μ m の範囲の粒径 D_{50} にされる。1 種または複数のゼオライトが特定のまたは好ましい粒径 D_{50} にされる工程の数および方式に関して、本発明によれば、いかなる制限も存在せず、したがってこのために任意の適切な方法を使用することが原則として可能である。しかし、本発明によれば、1 種または複数のゼオライトは、好ましくは、工程 (I . b) および任意の工程 (I . c) および (I . d) の 1 つまたは複数後に、1 つまたは複数の粉碎工程にかけられる。

【 0 0 7 0 】

したがって、本発明によれば、(I . b) の含浸または (I . c) の乾燥または (I . d) のか焼後に、好ましくは粉碎によって M F I、M E L および / または M W W 構造型の 1 種または複数の含浸ゼオライトを 5 ~ 1 0 0 0 μ m、さらに好ましくは、1 0 ~ 7 5 0 μ m、さらに好ましくは、3 0 ~ 5 0 0 μ m、さらに好ましくは、5 0 ~ 3 0 0 μ m、さらに好ましくは、7 0 ~ 2 0 0 μ m、さらに好ましくは、8 0 ~ 1 5 0 μ m、よりさらに好ましくは、9 0 ~ 1 2 0 μ m の範囲の粒径 D_{50} にする工程が続く本発明に記載の触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の一つに記載の触媒を製造するための方法の実施形態が好ましい。

【 0 0 7 1 】

本発明によれば、本発明に記載の方法では、乾燥工程は、工程 (I . c)、(I . h) および / または (I . k) の 1 つまたは複数にしたがって実施される。任意の乾燥が 1 つまたは複数のこうした工程で実施される方式に関して、いかなる制限も原則として存在せず、そのために、乾燥は、任意の適切な温度でおよび任意の適切な雰囲気で行うことができる。したがって、任意の乾燥は、保護ガス雰囲気下でまたは空気中で実施することができる。任意の乾燥は、好ましくは、空気中で実施される。乾燥が実施される温度に関して、例えば、5 0 ~ 2 2 0 の範囲の温度を選択することが可能である。本発明によれば、工程 (I . c)、(I . h) および / または (I . k) の 1 つまたは複数による任意の乾燥は、7 0 ~ 1 8 0、さらに好ましくは、8 0 ~ 1 5 0、さらに好ましくは、9 0 ~ 1 3 0 の範囲、およびさらに好ましくは、1 0 0 ~ 1 2 5 の範囲の温度で実施される。本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、工程 (I . c)、(I . h) および / または (I . k) の 1 つまたは複数による乾燥は、1 1 0 ~ 1 2 0 の範囲の温度で実施される。特に本発明に記載の方法の特定のおよび好ましい実施形態では、1 つまたは複数の任意の乾燥工程の期間に関して、さらなる方法の工程に適した乾燥が、例えば、1 ~ 5 0 時間の期間を有する乾燥工程後に実施できるならば、特定の制限は存在しない。本発明に記載の方法の特定の実施形態では、任意の乾燥は、5 ~ 4 0 時間、さらに好ましくは、8 ~ 3 0 時間、さらに好ましくは、1 0 ~ 2 5 時間、さらに好ましくは、1 2 ~ 2 0 時間、およびよりさらに好ましくは、1 4 ~ 1 8 時間の期間で実施される。

【 0 0 7 2 】

したがって、本発明によれば、(I . c)、(I . h) および / または (I . k) の乾燥が、5 0 ~ 2 2 0、好ましくは、7 0 ~ 1 8 0、さらに好ましくは、8 0 ~ 1 5 0、さらに好ましくは、9 0 ~ 1 3 0、さらに好ましくは、1 0 0 ~ 1 2 5、およびさらに好ましくは、1 1 0 ~ 1 2 0 の範囲の温度で実施される本発明に記載の触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の一つに記載の触媒を製造するための方法の実施形

10

20

30

40

50

態が好ましい。

【0073】

本発明に記載の任意のか焼工程に関して、任意の乾燥工程に関してと同じことが原則として適用され、そのために、か焼の生成物が、本発明に記載の方法のさらなる工程で加工されて本発明に記載の触媒を得るのに適した中間体であるならば、か焼が実施される温度に関して、雰囲気に関して、および最終的にまた、本発明の特定のおよび好ましい実施形態に記載のか焼の期間に関して、本明細書ではいかなる特定の制限も存在しない。したがって、例えば、任意の工程(I.d)、(I.i)および/または(I.l)の1つまたは複数における任意のか焼温度に関して、300~850の範囲の温度を選択することができ、350~750、さらに好ましくは、400~700、さらに好ましくは、450~650、およびよりさらに好ましくは、480~600の範囲の温度を選択することが好ましい。本発明のよりさらに好ましい実施形態では、任意の工程(I.d)、(I.i)および/または(I.l)の1つまたは複数のか焼は、500~550の温度で実施される。本発明に記載の方法の前述の工程の1つまたは複数に記載の任意のか焼が実施される雰囲気に関して、これは、不活性雰囲気が空気のいずれかであり、任意の工程(I.d)、(I.i)および/または(I.l)の1つまたは複数の任意のか焼は、好ましくは、空気中で実施される。最後に、か焼の生成物が、触媒、特に本出願の特定または好ましい実施形態の一つによる触媒を製造するための本発明に記載の方法において、さらなる使用のために、特に任意の工程(I.d)および/または(I.i)による中間体として適切であるならば、やはり、任意の工程(I.d)、(I.i)および/または(I.l)のか焼工程の期間に関していかなる制限も存在しない。したがって、(I.d)、(I.i)および/または(I.l)の1つまたは複数の任意のか焼工程によるか焼の期間は、例えば、0.5~20時間であってよく、1~15時間、さらに好ましくは、2~10時間、さらに好ましくは、3~7時間の期間が好ましく、4~5時間の期間が特に好ましい。

【0074】

したがって、本発明によれば、(I.d)、(I.i)および/または(I.l)のか焼が、300~850、好ましくは、350~750、さらに好ましくは、400~700、さらに好ましくは、450~650、さらに好ましくは、480~600、およびさらに好ましくは、500~550の範囲の温度で実施される、本発明に記載の触媒、特にその特定または好ましい実施形態の一つに記載の触媒を製造するための方法の実施形態が好ましい。

【0075】

本発明に記載の方法の工程(I.b)および(I.j)では、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトは、最初に、1種または複数のアルカリ土類金属を含む溶液を含浸される、または任意に乾燥されたおよび/またはか焼された押出成形物は、リン含有溶液を含浸される。本発明によれば、このために使用される溶媒の型および/または数に関して、工程(I.b)に関して工程(I.j)に関して、いかなる制限も存在しない。したがって、特に本発明の特定のおよび好ましい実施形態によれば、それが、そこに規定された材料の対応する含浸を実施するのに適するならば、工程(I.b)および(I.j)で任意の適切な溶媒または溶媒混合物を使用することが原則として可能である。これは、このために使用される1種または複数の溶媒が工程(I.f)での均質化および工程(I.g)での押出成形を可能にするのに適するならば、そこで規定された混合物を調製するために工程(I.e)または(I.e.3)で使用される1種または複数の溶媒についても同様に正しい。例えば、アルコール、水、2種以上のアルコール混合物および水と1種または複数のアルコールとの混合物からなる群から選択される1種または複数の溶媒を使用することが、工程(I.b)、(I.j)および/または(I.e)または(I.e.3)の1つまたは複数で可能である。本発明の好ましい実施形態では、(I.b)、(I.j)および/または(I.e)または(I.e.3)で使用される1種または複数の溶媒は、(C₁~C₆)-アルコール、水、2種以上の(C

10

20

30

40

50

$C_1 \sim C_6$) - アルコール混合物および水と1種または複数の($C_1 \sim C_6$) - アルコールとの混合物からなる群から選択され、1種または複数の溶媒は、さらに好ましくは、($C_1 \sim C_4$) - アルコール、水、2種以上の($C_1 \sim C_4$) - アルコール混合物および水と1種または複数の($C_1 \sim C_4$) - アルコールとの混合物からなる群からである。さらに好ましい実施形態では、工程(I . b)、(I . j) および/または(I . e) または(I . e . 3)での1種または複数の溶媒は、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、水およびその2種以上の混合物からなる群、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、水およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、溶媒は、よりさらに好ましくは、水、好ましくは、蒸留水である。

【0076】

したがって、本発明によれば、(I . b) および/または(I . j) または(I . e . 2) および/または(I . e) または(I . e . 3)で調製される混合物で使用される溶液が、アルコール、水、2種以上のアルコール混合物、および水と1種または複数のアルコールとの混合物からなる群、好ましくは、($C_1 \sim C_6$) - アルコール、水、2種以上の($C_1 \sim C_6$) - アルコール混合物および水と1種または複数の($C_1 \sim C_6$) - アルコールとの混合物、さらに好ましくは、($C_1 \sim C_4$) - アルコール、水、2種以上の($C_1 \sim C_4$) - アルコール混合物および水と1種または複数の($C_1 \sim C_4$) - アルコールとの混合物からなる、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、水およびその2種以上の混合物からなる、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、水およびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の溶媒を含む、本発明に記載の触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の一つに記載の触媒を製造するための方法の実施形態が好ましく、溶媒は、さらに好ましくは、水、好ましくは、蒸留水である。

【0077】

触媒を製造するための本発明の方法の工程(II)では、工程(I)で提供される触媒は、1種または複数のシリル化剤で処理される。本発明によれば、工程(I)で提供される触媒が工程(II)での処理の過程に少なくとも部分的にシリル化されるならば、工程(II)での触媒の処理のために用い得る1種または複数のシリル化剤に関して特定の制限は適用されないで、原則として任意の適切なシリル化剤またはシリル化剤の組合せを用いることができる。したがって、例として、1種または複数のシリル化剤は、好ましくは、アルキルジシラザン、アルキルアルコキシシラン、ハロアルキルシラン、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。しかし、触媒を製造するための本発明の方法によれば、1種または複数のシリル化剤が1種または複数のアルキルジシラザンを含み、さらにより好ましくは、1種または複数のシリル化剤が1種または複数のアルキルジシラザンからなることが特に好ましい。

【0078】

1種または複数のシリル化剤の中から好ましくは含まれるアルキルアルコキシシランに関して、本発明の方法の工程(II)でシリル化剤として用い得る特定のアルキルアルコキシシランの型に関する数に関する特定の制限は適用されない。詳細には、4つのシラン残基の中に存在し得るアルキルおよびアルコキシ鎖の数に関して特定の制限は存在せず、1種または複数のアルキルアルコキシシランは、トリアルキルアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、およびその2種以上の混合物からなる群から選択されることが好ましい。さらに、アルキルアルコキシシラン中にそれぞれ存在するアルキルおよびアルコキシ残基に関して、1種または複数のアルキルアルコキシシランが本発明の方法の工程(II)で触媒と反応可能であるのでその少なくとも一部分がシリル化され得るならば、やはりアルキルおよびアルコキシ鎖の長さに関して特定の制限は適用されない。さらに、前記アルキルおよびアルコキシ残基が分枝、非分枝いずれであるかについても、またはそれらが水素以外の他の部分で置換されているか否かについても制限は適用されない。したがって、例として、アルキル鎖は、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された($C_1 \sim C_6$)アルキルからなる群から選択することができ、好ましくは、アルキル鎖

10

20

30

40

50

は、互いに独立に、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C1~C5)アルキル、より好ましくは、(C1~C4)アルキル、およびより好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C1~C3)アルキルからなる群から選択される。しかし、本発明によれば、アルキル鎖は、互いに独立に、非置換アルキルおよびより好ましくは、非置換および非分枝のアルキルから選択され、より好ましくは、アルキル基は、互いに独立に、メチル、エチル、またはプロピルからなる群から選択され、より好ましくは、アルキル基は、エチルおよびメチルから選択されることが好ましい。したがって、触媒を生成するための本発明の方法によれば、アルキルアルコキシシランは、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、プロポキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシランおよびその2種以上の混合物からなる群から選択されることが特に好ましく、本発明によれば、アルキルアルコキシシランは、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、およびその2種以上の混合物からなる群から選択されることが特に好ましい。

【0079】

アルキルアルコキシシランの場合、本発明の方法の工程(II)で用いられる1種または複数のシリル化剤の中で好ましくは含まれるハロアルキルシランに関して、工程(II)で処理される触媒の少なくとも一部分が、前記1種または複数のハロアルキルシランと接触した場合、シリル化されるならば、用い得るハロアルキルシランの数に関しても、特定の型に関しても特定の制限は適用されない。したがって、その中に含まれるハロ基の型または数に対してもアルコキシ基の型または数に対しても特定の制限は存在しないので、互いに独立に、前記シラン化合物の4つの残基は、ハロ基であってもアルキル基であってもよい。しかし、本発明によれば、ハロアルキルシランは、ジハロジアルキルシランからなる群から選択されることが好ましい。ハロアルキルシラン中にまたは好ましくはジハロジアルキルシラン中に存在するアルキル鎖に関して、特定の制限が適用されないので、アルキル鎖中の炭素原子の数に関しても前記鎖が分枝であるか非分枝であるかについてもまたはそれと独立に、アルキル鎖が置換されているか否かについても原則として制限は存在しない。したがって、例として、アルキル鎖は、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C1~C6)アルキルからなる群から選択することができ、好ましくは、1つまたは複数のアルキル鎖は、互いに独立に、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C1~C5)アルキル、より好ましくは、(C1~C4)アルキル、およびより好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C1~C3)アルキルからなる群から選択される。本発明によれば、ハロアルキルシランのアルキル基は、非置換アルキル基、より好ましくは、非分枝および非置換のアルキル基であることがさらに好ましいので、アルキル基は、互いに独立に、メチル、エチルまたはプロピルからなる群から選択され、さらにより好ましくは、アルキル基は、互いに独立に、エチルおよびメチルから選択されることが特に好ましい。アルキルシラン中に含まれる1つまたは複数のハロ基に関して、これらは、互いに独立に、ハロゲンおよび擬ハロゲンからなる群から、好ましくは、CN、F、Cl、Br、およびIからなる群から、より好ましくは、CN、Cl、およびBrからなる群から選択され、さらにより好ましくは、ハロ基は、互いに独立に、ClまたはBrであり、1つまたは複数のハロ基は、特に好ましくは、Clである。したがって、1種または複数のシリル化剤が1種または複数のハロアルキルシランを含む本発明の方法によれば、これらは、好ましくは、ジクロロジメチルシランおよび/またはジクロロジエチルシラン、およびより好ましくはジクロロジメチルシランを含み、1種または複数のシリル化剤の中で好ましくは含まれた1種または複数のハロアルキルシランは、ジクロロジメチルシランおよび/またはジクロロジエチルシランであることがさらにより好ましく、さらにより好ましくはジクロロジメチルシランは好ましくは、工程(II)におけるシリル化剤として使用されるジハロジアルキルシランである。

10

20

30

40

50

【0080】

工程（II）で使用される1種または複数のシリル化剤の中で好ましくは含まれるアルキルジシラザンに関して、工程（I）で提供される触媒の少なくとも一部分がそれと一緒にシリル化できるならば、アルキルジシラザンの任意の考えられる型または数を用いることができる。したがって、本発明の方法で好ましくは用いられるアルキルジシラザンの1つまたは複数のアルキル基に関して、その中に含まれ得るアルキル基の数に対してもアルキル基の型に関する特定の制限は適用されない。したがって、少なくとも1つの置換基がアルキル基であり、好ましくは少なくとも1つのシラン部分がアルキル基で置換されるならば、互いに独立に、アルキルジシラザン構造の7つの置換基は、アルキルで置換されても、置換されなくてもよい。しかし、本発明によれば、1種または複数のシリル化剤は、1種または複数のヘキサアルキルジシラザンを含み、シラン部分のそれぞれがそれぞれ、3つのアルキル基で置換されることが好ましい。アルキルジシラザン中に、詳細には、工程（II）の1種または複数のシリル化剤に含まれる好ましいヘキサアルキルジシラザン中に存在するアルキル部分に関して、前記アルキル基は、互いに独立に、分枝であっても非分枝であってもおよび/または置換であっても非置換であってもよい。アルキル基の鎖長に関して、やはり特定の制限は適用されないので、アルキル基は、互いに独立に、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された（C1～C6）アルキルからなる群から選択することができ、好ましくは、1つまたは複数のアルキル基は、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された（C1～C5）アルキル、より好ましくは、（C1～C4）アルキルからなる群から、およびより好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された（C1～C3）アルキルからなる群から選択される。しかし、本発明によれば、アルキル基は非置換アルキル基である、より好ましくはアルキル基は非分枝および非置換であることが好ましいので、本発明によれば、アルキル基は、互いに独立に、メチル、エチル、またはプロピルからなる群から選択され、さらにより好ましくは、アルキル基は、エチルおよびメチルから選択されることが特に好ましい。したがって、本発明によれば、工程（II）の1種または複数のシリル化剤は、ヘキサメチルジシラザンおよび/またはヘキサエチルジシラザン、好ましくはヘキサメチルジシラザンを含み、さらにより好ましくは、ヘキサメチルジシラザンおよびヘキサエチルジシラザン、好ましくはヘキサメチルジシラザンは、本発明の方法の工程（II）の1種または複数のシリル化剤として用いられることが特に好ましい。

【0081】

工程（II）の触媒の処理が実施される条件に関して、工程（I）で提供される触媒の少なくとも一部分がシリル化され得るならば、前記工程が実施される、温度、圧力、または詳細には雰囲気など他の反応パラメータに関して特定の制限は適用されない。したがって、触媒が工程（II）で処理される温度に関して、任意の適切な温度を用いることができる。したがって、例として、工程（II）は、加熱下で実施することができ、好ましくは加熱は、40～150の範囲の温度で、およびより好ましくは、50～130、より好ましくは、60～110、より好ましくは、70～100、およびさらにより好ましくは、75～95の範囲の温度で実施される。本発明によれば、工程（II）のシリル化は、80～90の範囲の温度で実施されることが特に好ましい。

【0082】

本発明の方法の工程（II）のシリル化が実施される雰囲気に関して、工程（I）で提供される触媒の少なくとも一部分を工程（II）でシリル化できるならば、任意の適切な雰囲気を用いることができる。空気感受性であるシリル化剤が用いられる本発明の方法の特定のおよび好ましい実施形態によれば、したがって、工程（II）のシリル化が、その2種以上の組合せを含めた1種または複数の希ガスおよび/または窒素を含む雰囲気、好ましくは、アルゴンおよび/または窒素を含む雰囲気などの不活性雰囲気で行われることが好ましく、さらにより好ましくは、工程（II）が窒素雰囲気で行われることが当然ながら好ましい。

【0083】

本発明の方法の工程（II）のシリル化が実施し得る装置に関して、工程（I）で提供される触媒の少なくとも一部分を有効にシリル化できるならば、特定の制限が適用されないので、原則として任意の適切な装置を用いることができる。しかし、本発明の方法によれば、工程（II）のシリル化は、詳細には触媒がシリル化処理のために工程（II）で加熱される場合には反応器で実施されることが好ましい。好ましくはこの効果のために使用できる反応器の型に関して、やはり制限が適用されないので、固定床および流動床反応器がこの効果のために用いることができる。しかし、本発明の方法によれば、工程（II）のシリル化は、固定床反応器で実施されることが特に好ましい。

【0084】

本出願に記載の本発明に記載の、特にその特定のおよび好ましい実施形態に記載の含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒に加えて、本発明は、同様に、本発明による製造方法によって得ることができる含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒、すなわち、例えば、必ずしも本方法によって製造される必要がないが、本発明に記載の製造方法によって得ることができる触媒自体を含めての触媒に関する。より詳細には、したがって、本発明は、本発明に記載の、特に本出願に記載のその特定のおよび好ましい実施形態に記載の方法によって製造できるが、このために適切な別の方法によっても製造できるまたは製造された含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒に関する。

10

【0085】

したがって、本発明によれば、触媒、特に本発明の特定のまたは好ましい実施形態の一つに記載の触媒が、触媒を製造するための本発明に記載の方法によって、好ましくは本発明に記載の特定のまたは好ましい実施形態の一つによって得ることができる含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒の実施形態が好ましい。

20

【0086】

含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒およびかかる触媒を製造するための方法に加えて、本発明はまた、含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法に関する。より詳細には、本発明は、

- (1) 1種または複数の含酸素化合物を含むガス流を提供する工程と、
 - (2) ガス流を本発明に記載の触媒に接触させる工程と
- を含むかかる方法に関する。

30

【0087】

含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法で使用できる触媒に関して、それが、例えば、やはり本発明に記載の方法によって得ることができるような本発明に記載の触媒であり、この触媒が少なくとも1種の含酸素化合物を少なくとも1種のオレフィンに変換するために適するならば、原則としていかなる制限も存在しない。これは、本発明の特定で好ましい実施形態に記載の本発明の触媒の実施形態について特に正しい。

【0088】

したがって、(1)によるガス流中に存在する1種または複数の含酸素化合物に対しても同じことが適用されるので、(1)によるガス流中に存在する1種または複数の含酸素化合物が、(2)により接触した場合、本発明に記載の、特にその特定のおよび好ましい実施形態に記載の触媒の一つによって少なくとも1種のオレフィンに変換できるならば、本発明に記載の方法では、本明細書で原則としていかなる制限も存在しない。しかし、本発明によれば、(1)によるガス流中に存在する1種または複数の含酸素化合物は、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物およびその2種以上の混合物からなる群から選択されることが好ましい。さらに好ましくは、1種または複数の含酸素化合物は、(C₁~C₆)-アルコール、ジ(C₁~C₃)アルキルエーテル、(C₁~C₆)-アルデヒド、(C₂~C₆)-ケトンおよびその2種以上の混合物からなる、さらに好ましくは、(C₁~C₄)-アルコール、ジ(C₁~C₂)アルキルエーテル、(C₁~C₄)-アルデヒド、(C₂~C₄)-ケトンおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される。本発明のよりさらに好ましい実施形態では、(1)によるガス流は、メタノール、

40

50

エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ホルムアルデヒド、ジメチルケトンおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の含酸素化合物を含み、1種または複数の含酸素化合物は、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテルおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される。含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、(1)によるガス流は、1種または複数の含酸素化合物としてメタノールおよび/またはジメチルエーテルを含み、ジメチルエーテルは、より好ましくは、(1)によるガス流中に存在する含酸素化合物である。

10

【0089】

したがって、本発明によれば、(1)によるガス流が、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物およびその2種以上の混合物からなる、好ましくは、($C_1 \sim C_6$)-アルコール、ジ($C_1 \sim C_3$)アルキルエーテル、($C_1 \sim C_6$)-アルデヒド、($C_2 \sim C_6$)-ケトンおよびその2種以上の混合物からなる、さらに好ましくは、($C_1 \sim C_4$)-アルコール、ジ($C_1 \sim C_2$)アルキルエーテル、($C_1 \sim C_4$)-アルデヒド、($C_2 \sim C_4$)-ケトンおよびその2種以上の混合物からなる群、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ホルムアルデヒド、ジメチルケトンおよびその2種以上の混合物からなる群、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテルおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の含酸素化合物を含み、ガス流は、さらに好ましくは、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを含み、より好ましくはジメチルエーテルを含む含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法の実施形態が好ましい。

20

【0090】

他方、含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法(1)に対するガス流中の含酸素化合物の含量について、ガス流が(2)で本発明に記載の触媒と接触する場合、少なくとも1種の含酸素化合物を少なくとも1種のオレフィンに変換できるならば、本明細書で本発明によりいかなる制限も存在しない。好ましい実施形態では、(1)によるガス流中の含酸素化合物の含量は、全容積に対して5~100容積%の範囲であり、含量は、特に、200~700の範囲の温度および101.3kPaの圧力、好ましくは、250~650、さらに好ましくは、300~600、さらに好ましくは、350~560、さらに好ましくは、400~540、さらに好ましくは、430~520の範囲、およびさらに好ましくは、450~500の範囲の温度および101.3kPaの圧力におけるガス流に基づく。本発明によれば、(1)によるガス流中の含酸素化合物の含量は、10~99容積%、さらに好ましくは、15~95容積%、さらに好ましくは、20~90容積%、さらに好ましくは、25~80容積%、さらに好ましくは、30~70容積%、さらに好ましくは、30~60容積%、およびさらに好ましくは、30~50容積%の範囲であることがさらに好ましい。含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、(1)によるガス流中の含酸素化合物の含量は、30~45容積%の範囲である。

30

40

【0091】

したがって、本発明によれば、(1)によるガス流中の含酸素化合物の含量が、全容積に対して、5~100容積%、好ましくは、10~99容積%、さらに好ましくは、15~95容積%、さらに好ましくは、20~90容積%、さらに好ましくは、25~80容積%、さらに好ましくは、30~70容積%、さらに好ましくは、30~60容積%、さらに好ましくは、30~50容積%、およびさらに好ましくは、30~45容積%の範囲である含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法の実施形態が好ましい。

【0092】

50

本発明に記載の方法の(1)によるガス流中の他の成分に関して、ガス流が、本発明に記載の触媒と接触した場合、工程(2)において少なくとも1種の含酸素化合物を少なくとも1種のオレフィンに変換するために全体として適するならば、いかなる制限も原則として存在しない。加えて、例えば、(1)によるガス流中の1種または複数の含酸素化合物はもとより、1種または複数の不活性ガス、例えば、1種または複数の希ガス、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水およびその2種以上の混合物もその中に存在することができる。本発明の好ましい実施形態では、本発明に記載の方法の(1)によるガス流および1種または複数の含酸素化合物は、水を含む。

【0093】

1種または複数の含酸素化合物はもとより水が(1)によるガス流中に存在する好ましい実施形態に関して、ガス流の接触という工程(2)においてガス流中の少なくとも1種の含酸素化合物を少なくとも1種のオレフィンに変換する工程が本発明に記載の触媒によって実施できるならば、その中に存在できる水含量に関する制限は、原則として存在しない。しかし、こうした好ましい実施形態では、ガス流中の水含量は、全容積に対して5~60容積%の範囲であり、水含量は、より好ましくは、10~55容積%、さらに好ましくは、20~50容積%、およびさらに好ましくは、30~45容積%の範囲であることが好ましい。

10

【0094】

したがって、本発明によれば、水が、(1)によるガス流中に、好ましくは、全容積に対して5~60容積%、好ましくは、10~55容積%、さらに好ましくは、20~50容積%、およびさらに好ましくは、30~45容積%の範囲で存在する含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法の実施形態が好ましい。

20

【0095】

含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、(1)で提供されるガス流は、予備反応に、好ましくは、1種または複数のアルコールから1種または複数のエーテルへの変換に、特にメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールおよびその2種以上の混合物からなる群から、さらに好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロパノールおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数のアルコールの変換に由来し、(1)で提供されるガス流は、より好ましくは、メタノールおよび/またはエタノールの予備反応に由来し、メタノールは、さらに好ましくは、1種または複数のジ(C₁~C₂)アルキルエーテルに、好ましくは、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテルおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数のジ(C₁~C₂)アルキルエーテルに少なくとも部分的に変換される。例えば、(1)で提供されるガス流は、特に好ましい実施形態では、メタノールからジメチルエーテルへの変換という予備的反応に由来する。

30

【0096】

(1)で提供されるガス流が、1種または複数のアルコールの予備反応に由来する本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、これが、本発明に記載の触媒と(2)で接触する場合、少なくとも1種の含酸素化合物の少なくとも1種のオレフィンへの変換を可能にする1種または複数の含酸素化合物を含むガス流をもたらずならば、反応およびしたがって1種または複数のアルコールの変換の反応生成物に関するいかなる特定の制限も原則として存在しない。こうした特定の実施形態では、予備反応が、少なくとも1種のアルコールの少なくとも1種のエーテルへの、特に少なくとも1種のジアルキルエーテルへの変換をもたらし、予備反応は、より好ましくは、水が1種または複数のジアルキルエーテルの共生成物として得られる脱水であることがさらに好ましい。(1)で提供されるガス流が予備反応に由来する本発明の特定のおよび好ましい実施形態では、予備反応に由来するかかるガス流は、直接におよび工程(1)の本発明に記載の方法における検査なしで供給されることが、本発明による方法で特に好ましい。

40

【0097】

50

含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法の工程(2)でガス流を本発明に記載の触媒と接触させる方式に関して、少なくとも1種の含酸素化合物を少なくとも1種のオレフィンに変換する工程が実施できるならば、原則としていかなる特定の制限も存在しない。これは、例えば、接触工程(2)が実施される温度に適用される。したがって、例えば、本発明に記載の方法の工程(2)の接触工程は、200~700の範囲の温度で実施することができ、250~650、さらに好ましくは、300~600、さらに好ましくは、350~560、さらに好ましくは、400~540、およびさらに好ましくは、430~520の範囲の温度を選択することが好ましい。本発明の特に好ましい実施形態では、本発明に記載の方法の(2)による接触工程は、450~500の範囲の温度で実施される。

10

【0098】

したがって、本発明によれば、(2)による接触工程が、200~700、好ましくは、250~650、さらに好ましくは、300~600、さらに好ましくは、350~560、さらに好ましくは、400~540、さらに好ましくは、430~520、およびさらに好ましくは、450~500の範囲の温度で実施される含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法の実施形態が好ましい。

【0099】

したがって、ガス流が、本発明に記載の方法の工程(2)で本発明に記載の触媒と接触する圧力に対しても同じことが対応して適用される。したがって、これによって、ガス流が触媒と接触するために少なくとも1種の含酸素化合物を少なくとも1種のオレフィンに変換することが可能になるならば、接触工程は、任意の所望の圧力で原則として実施することができる。したがって、圧力は、例えば、工程(2)の接触工程で、0.1~10バールの範囲であってよく、本出願による圧力は、絶対圧力を示すので、接触工程の圧力1バールは、したがって、標準圧力1.03kPaに対応する。本発明によれば、工程(2)の接触工程は、好ましくは、0.3~7バール、さらに好ましくは、0.5~5バール、さらに好ましくは、0.7~3バール、さらに好ましくは、0.8~2.5バール、およびさらに好ましくは0.9~2.2バールの圧力で実施される。含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、工程(2)の接触工程は、1~2バールの圧力で実施される。

20

【0100】

したがって、本発明によれば、(2)による接触工程が、0.1~10バール、好ましくは、0.3~7バール、さらに好ましくは、0.5~5バール、さらに好ましくは、0.7~3バール、さらに好ましくは、0.8~2.5バール、さらに好ましくは、0.9~2.2バール、およびさらに好ましくは、1~2バールの範囲の圧力で実施される含酸素化合物をオレフィンに変換する方法の実施形態が好ましい。

30

【0101】

加えて、含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法の実施の方式に関する特定の制限は存在しないので、連続または不連続いずれかの方法を使用することが可能であり、不連続法が、例えば、バッチ法の形態で実施可能である。しかし、本発明によれば、連続法として含酸素化合物を変換するための本発明に記載の方法を実施することが好ましい。したがって、本発明によれば、方法が連続法である含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法の実施形態が好ましい。

40

【0102】

連続法のこうした好ましい実施形態に関して、含酸素化合物のオレフィンへの変換が実施できるならば、選択される空間速度に関するいかなる制限も存在しない。したがって、例えば、0.5~50(時間)⁻¹の範囲である工程(2)の接触工程の空間速度(WHSV = weight hourly space velocityは、含酸素化合物反応物流kg/hと反応器中のゼオライト量kgとの比として計算される)を選択することが可能であり、1~30(時間)⁻¹、さらに好ましくは、2~20(時間)⁻¹、さらに好ましくは、3~15(時間)⁻¹、およびさらに好ましくは、4~10(時間)⁻¹

50

の空間速度を選択することが好ましい。含酸素化合物を変換するための本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、 $5 \sim 7$ (時間) $^{-1}$ の範囲の工程(2)におけるガス流の接触工程用の空間速度が選択される。

【0103】

含酸素化合物をオレフィンに変換するための本発明に記載の方法の特定の実施形態に記載の好ましい空間速度に関して、これらは、好ましくは、特定の範囲内の含酸素化合物の変換と連携して設定される。したがって、本発明に記載の方法の特定のおよび好ましい実施形態に記載の空間速度は、例えば、 $50 \sim 99.9\%$ の範囲の含酸素化合物の変換で設定することができる。しかし、本発明によれば、特定のおよび好ましい実施形態に記載の空間速度は、好ましくは、 $70 \sim 99.5\%$ 、さらに好ましくは、 $90 \sim 99\%$ 、さらに好ましくは、 $95 \sim 98.5\%$ 、さらに好ましくは、 $96 \sim 98\%$ 、およびさらに好ましくは、 $96.5 \sim 97.5\%$ の範囲の含酸素化合物の変換で設定される。しかし、本発明によれば、本発明に記載の方法の工程(2)のガス流の接触工程の過程での空間速度が、含酸素化合物の $96.5 \sim 99.9\%$ 以上、さらに好ましくは、 $97.5 \sim 99.9\%$ 以上、さらに好ましくは、 $98 \sim 99.9\%$ 以上、さらに好ましくは、 $99 \sim 99.9\%$ 以上の完全変換、およびさらに好ましくは、 $99.5 \sim 99.9\%$ 以上の含酸素化合物の変換で設定されることがさらに好ましい。

10

【0104】

したがって、本発明によれば、(2)による接触工程の過程の空間速度が、 $0.5 \sim 50$ (時間) $^{-1}$ 、好ましくは、 $1 \sim 30$ (時間) $^{-1}$ 、さらに好ましくは、 $2 \sim 20$ (時間) $^{-1}$ 、さらに好ましくは、 $3 \sim 15$ (時間) $^{-1}$ 、さらに好ましくは、 $4 \sim 10$ (時間) $^{-1}$ およびさらに好ましくは、 $5 \sim 7$ (時間) $^{-1}$ の範囲である含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法の実施形態が好ましい。

20

【0105】

上で説明され、本出願の実施例で示されるように、特に本発明に記載の方法の特定のおよび好ましい実施形態に関して本出願で記載されたように含酸素化合物を変換するための方法で本発明の触媒を用いて特に長い寿命期間を実現することが可能である。したがって、驚くべきことに、本発明に記載の触媒の使用は、少なくとも、従来技術による触媒の使用に比較した本触媒バッチの使用に関して、触媒を再生するために本方法を中断しなければならない時点までの触媒の寿命期間を大幅に増加できることが判明した。したがって、本出願に記載されたように、特定のまたは好ましい空間速度の一つで含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法を実施するために長い寿命期間を選定することが、本発明によれば特に好ましい。

30

【0106】

したがって、 $50 \sim 450$ 時間、さらに好ましくは、 $100 \sim 400$ 時間、さらに好ましくは、 $150 \sim 375$ 時間、さらに好ましくは、 $200 \sim 350$ 時間、さらに好ましくは、 $225 \sim 325$ 時間、およびさらに好ましくは、 $250 \sim 310$ 時間の範囲の寿命期間が好ましい。より詳細には、本発明に記載の方法が実施される特定のおよび好ましい空間速度に基づいて、したがって、例えば、 $0.5 \sim 50$ (時間) $^{-1}$ の範囲の空間速度における寿命期間 $50 \sim 450$ 時間が好ましい。 $1 \sim 30$ (時間) $^{-1}$ の範囲の空間速度における寿命期間 $100 \sim 400$ 時間がさらに好ましく、 $2 \sim 20$ (時間) $^{-1}$ の範囲の空間速度における寿命期間 $150 \sim 375$ 時間がさらに好ましく、 $3 \sim 15$ (時間) $^{-1}$ の範囲の空間速度における寿命期間 $200 \sim 350$ 時間がさらに好ましく、および $4 \sim 10$ (時間) $^{-1}$ の範囲の空間速度における寿命期間 $225 \sim 325$ 時間がさらに好ましい。本発明に記載の方法の特に好ましい実施形態では、その間連続法が中断なしで実施される触媒の寿命期間は、 $5 \sim 7$ (時間) $^{-1}$ の空間速度における $250 \sim 310$ 時間の範囲で選択される。本発明に記載の方法で選択される特定のおよび好ましい空間速度に関してすでに上のように、選択された寿命期間および特に特定の空間速度と組み合わせた選択された寿命期間に関する特定のおよび好ましい実施形態は、本発明に記載の方法の(1)によるガス流中に存在する1種または複数の含酸素化合物の変換に関して、触媒の同時の完全

40

50

変換におよび特に 96.5 ~ 99.9% 以上、好ましくは 97.5 ~ 99.9% 以上、さらに好ましくは、98 ~ 99.9% 以上、さらに好ましくは、99 ~ 99.9% 以上およびさらに好ましくは、99.5 ~ 99.9% 以上の範囲の変換に関する。

【0107】

したがって、本発明によれば、その間連続法が中断なしで実施される触媒の寿命期間が、50 ~ 450 時間、好ましくは、100 ~ 400 時間、より好ましくは、150 ~ 375 時間、より好ましくは、200 ~ 350 時間、より好ましくは、225 ~ 325 時間、およびより好ましくは、250 ~ 310 時間の範囲である含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法の実施形態がさらに好ましい。

【0108】

本発明はまた、上に記載の本発明の触媒を使用する方法に、および特に本出願に記載の特定のおよび好ましい実施形態に記載の本発明の触媒を使用する方法に関する。本発明によれば、本発明の触媒を使用する方法に関するいかなる特定の制限も原則として存在しないので、それは、含酸素化合物をオレフィンに変換するためにかまたは触媒が化学的変換に関して対応する触媒作用を示す任意の考えられる触媒プロセスでのいずれかで使用することができる。しかし、本発明によれば、本発明の触媒は、好ましくは、メタノールからオレフィンへする方法 (MTO 法) で、ジメチルエーテルからオレフィンへする方法 (DTO 法) で、メタノールからガソリンへする方法 (MTG 法) で、メタノールから炭化水素へする方法 (MTO 法) で、バイオマスからオレフィンおよび/またはバイオマスから芳香族化合物へする方法で、メタンからベンゼンへする方法で、芳香族化合物のアルキル化のためまたは流動接触分解法 (FCC 法) で、および好ましくは、メタノールからオレフィンへする方法 (MTO 法) でおよび/またはジメチルエーテルからオレフィンへする方法 (DTO 法) で使用される。本発明によれば、本出願に記載の特定のおよび好ましい実施形態の任意の一つに記載の本発明の触媒は、メタノールからプロピレンへする方法 (MTP 法) で、メタノールからプロピレン/ブチレンへする方法 (MT3/4 法)、でジメチルエーテルからプロピレンへする方法 (DTP 法) で、ジメチルエーテルからプロピレン/ブチレンへする方法 (DT3/4 法) で、および/またはジメチルエーテルからエチレン/プロピレン (DT2/3 法) で使用されることが特に好ましい。

【0109】

本発明は、以下の実施形態を含み、それらは、その中で規定されたそれぞれの相互依存性で示された実施形態の具体的な組合せを含む：

【0110】

1. 含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒であって、MFI、MEL および/または MWW 構造型の 1 種または複数のゼオライトと 1 種または複数の金属酸化物の粒子とを含み、MFI、MEL および/または MWW 構造型の 1 種または複数のゼオライトが、Mg、Ca、Sr、Ba およびその 2 種以上の組合せからなる群から選択される 1 種または複数のアルカリ土類金属を含み、9.0 質量% 以下、好ましくは、8.0 質量% 以下、より好ましくは、7.0 質量% 以下、より好ましくは、6.0 質量% 以下、より好ましくは、5.5 質量% 以下の吸水率を示し、より好ましくは、0.5 ~ 5.0 質量%、より好ましくは、1.0 ~ 4.5 質量%、より好ましくは、1.5 ~ 4.0 質量%、より好ましくは、2.0 ~ 3.5 質量% およびより好ましくは、2.5 ~ 3.0 質量% の範囲の吸水率を示す触媒。

【0111】

2. 1 種または複数の金属酸化物の粒子が、リンを含み、リンが少なくとも部分的に酸化物形態で存在する、実施形態 1 に記載の触媒。

【0112】

3. MFI、MEL および/または MWW 構造型の 1 種または複数のゼオライトが、リンを含み、リンが少なくとも部分的に酸化物形態で存在する、実施形態 1 または 2 に記載の触媒。

【0113】

10

20

30

40

50

4. 1種または複数のゼオライトが、MFI構造型であり、好ましくは、MFI構造型の1種または複数のゼオライトが、ZSM-5、ZBM-10、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、ホウ素-C、ボラライトC、エンシライト、FZ-1、LZ-105、単斜晶系H-ZSM-5、ムチナイト、NU-4、NU-5、シリカライト、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TBおよびその2種以上の混合物からなる群から、さらに好ましくは、ZSM-5、ZBM-10およびその混合物からなる群から選択され、MFI構造型のゼオライトが、好ましくは、ZSM-5である、実施形態1から3のいずれか一項に記載の触媒。

【0114】

5. アルカリ土類金属が、Mg、Ca、Srおよびその2種以上の組合せからなる群から選択され、好ましくは、アルカリ土類金属が、Mgである、実施形態1から4のいずれか一項に記載の触媒。

【0115】

6. MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトが、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトの全量に対し、金属として計算して、全量で0.1~20質量%の範囲、好ましくは、全量で0.5~15質量%の範囲、より好ましくは、1~10質量%の範囲、より好ましくは、2~7質量%の範囲、より好ましくは、3~5質量%の範囲、より好ましくは、3.5~4.5質量%の範囲、およびより好ましくは、3.8~4.2質量%の範囲の1種または複数のアルカリ土類金属を含む、実施形態1から5のいずれか一項に記載の触媒。

【0116】

7. 1種または複数の金属酸化物が、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミニウム-チタン混合酸化物、アルミニウム-ジルコニウム混合酸化物、アルミニウム-ランタン混合酸化物、アルミニウム-ジルコニウム-ランタン混合酸化物、チタン-ジルコニウム混合酸化物およびその2種以上の混合物からなる群、好ましくは、シリカ、アルミナ、アルミニウム-チタン混合酸化物、アルミニウム-ジルコニウム混合酸化物、アルミニウム-ランタン混合酸化物、アルミニウム-ジルコニウム-ランタン混合酸化物およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、より好ましくは、金属酸化物がアルミナである、実施形態1から6のいずれか一項に記載の触媒。

【0117】

8. 触媒中のゼオライト：金属酸化物の質量比が、10:90~95:5の範囲、好ましくは、20:80~90:10の範囲、より好ましくは、40:60~80:20の範囲、より好ましくは、45:55~70:30、より好ましくは、50:50~75:25の範囲、およびより好ましくは、55:45~65:35の範囲である、実施形態1から7のいずれか一項に記載の触媒。

【0118】

9. リンの全量が、MFI、MELおよび/またはMWW構造型のゼオライトの全質量と1種または複数の金属酸化物の粒子の全質量との和に対し、元素として計算して、0.1~20質量%、好ましくは、0.5~15質量%、より好ましくは、1~10質量%、より好ましくは、2~7質量%、より好ましくは、2.5~5質量%、より好ましくは、3~4.5質量%、より好ましくは、3.3~4.2質量%の範囲、より好ましくは、3.5~4質量%の範囲、およびより好ましくは、3.6~3.8質量%の範囲である、実施形態2から8のいずれか一項に記載の触媒。

【0119】

10. MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトと1種または複数の金属酸化物の粒子との混合物を含む成形体の形態である、実施形態1から9のいずれか一項に記載の触媒。

【0120】

11. (I) MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライ

10

20

30

40

50

トと1種または複数の金属酸化物の粒子とを含み、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトが、Mg、Ca、Sr、Baおよびその2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数のアルカリ土類金属を含む触媒を提供する工程と、

(II) 触媒を1種または複数のシリル化剤で処理する工程と、

(III) 任意に、(II)で得られたシリル化触媒をか焼する工程とを含む、実施形態1から10のいずれか一項に記載の触媒を製造するための方法。

12. 工程(I)が、

(I.a) MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトを提供する工程と、

(I.b) 好ましくは、スプレー含浸によって、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数のゼオライトに1種または複数のアルカリ土類金属を含む溶液を含浸させる工程と、

(I.c) 任意に、(I.b)で得られた1種または複数の含浸ゼオライトを乾燥する工程と、

(I.d) 任意に、(I.b)または(I.c)で得られた1種または複数の含浸ゼオライトをか焼する工程と

(I.e) MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数の含浸され、任意に乾燥されたおよび/またはか焼されたゼオライトと、1種または複数の溶媒と、1種または複数の金属酸化物の粒子および/または1種または複数の金属酸化物の1種または複数の粒子の前駆体化合物とを含む混合物を調製する工程と、

(I.f) (I.e)で得られた混合物を均質化する工程と、

(I.g) (I.f)で得られた均質化混合物を押出成形する工程と、

(I.h) 任意に、(I.g)で得られた押出成形物を乾燥する工程と、

(I.i) 任意に、(I.g)または(I.h)で得られた押出成形物をか焼する工程とを含む、実施形態11に記載の方法。

【0121】

13. 工程(I.e)が、

(I.e.1) MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数の含浸され、任意に乾燥および/またはか焼されたゼオライトと、1種または複数の金属酸化物の粒子および/または1種または複数の金属酸化物の1種または複数の粒子の前駆体化合物とを含む混合物を調製する工程と、

(I.e.2) (I.e.1)で得られた混合物をリン含有溶液、好ましくは、リン酸と混合する工程と、

(I.e.3) (I.e.2)で得られた混合物を1種または複数の溶媒と混合する工程と

を含む、実施形態12に記載の方法。

【0122】

14. 工程(I)が、

(I.j) 任意に乾燥されたおよび/またはか焼された押出成形物にリン含有溶液、好ましくは、リン酸を含浸させる工程と、

(I.k) 任意に、(I.j)で得られた含浸押出成形物を乾燥する工程と、

(I.l) 任意に、(I.j)または(I.k)で得られた押出成形物をか焼する工程と

をさらに含む、実施形態12または13に記載の方法。

【0123】

15. (I.b)での含浸工程または(I.c)での乾燥工程または(I.d)でのか焼工程に続いて、好ましくは粉碎によって、MFI、MELおよび/またはMWW構造型の1種または複数の含浸ゼオライトを5~1000 μ m、好ましくは、10~750 μ m

10

20

30

40

50

、より好ましくは、30～500 μm、より好ましくは、50～300 μm、より好ましくは、70～200 μm、より好ましくは、80～150 μm、およびより好ましくは、90～120 μmの範囲の粒径D₅₀にする工程が実施される実施形態12から14のいずれか一項に記載の方法。

【0124】

16.(I.c)、(I.h)および/または(I.k)での乾燥工程が、50～220、好ましくは、70～180、より好ましくは、80～150、より好ましくは、90～130、より好ましくは、100～125、およびより好ましくは、110～120の範囲の温度で実施される、実施形態12から15のいずれか一項に記載の方法。

10

【0125】

17.(I.d)、(I.i)、(I.l)および/または(III)での焼工程が、300～850、好ましくは、350～750、より好ましくは、400～700、より好ましくは、450～650、より好ましくは、480～600、およびより好ましくは、500～550の範囲の温度で実施される、実施形態11から16のいずれか一項に記載の方法。

【0126】

18.(I.b)および/または(I.j)または(I.e.2)で使用される溶液および/または(I.e)または(I.e.3)で調製される混合物が、アルコール、水、2種以上のアルコールの混合物、および水と1種または複数のアルコールとの混合物からなる群、好ましくは、(C₁～C₆)-アルコール、水、2種以上の(C₁～C₆)-アルコール混合物および水と1種または複数の(C₁～C₆)-アルコールとの混合物、より好ましくは、(C₁～C₄)-アルコール、水、2種以上の(C₁～C₄)-アルコール混合物および水と1種または複数の(C₁～C₄)-アルコールとの混合物からなる、より好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、水およびその2種以上の混合物からなる、より好ましくは、メタノール、エタノール、水およびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の溶媒を含み、溶媒は、より好ましくは、水、好ましくは、蒸留水である実施形態12から17のいずれか一項に記載の方法。

20

【0127】

19.1種または複数のシリル化剤が、アルキルジシラザン、アルキルアルコキシシラン、ハロアルキルシラン、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、1種または複数のシリル化剤が、好ましくは、1種または複数のアルキルジシラザンを含む、実施形態11から18のいずれか一項に記載の方法。

30

【0128】

20.アルキルジシラザンが、ヘキサアルキルジシラザンからなる群から選択され、互いに独立に、アルキル基は、好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C₁～C₆)アルキル、好ましくは、(C₁～C₅)アルキル、より好ましくは、(C₁～C₄)アルキル、およびより好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C₁～C₃)アルキルからなる群から選択され、より好ましくは、アルキル基は、互いに独立に、任意に置換されたメチル、エチルまたはプロピルからなる群から選択され、より好ましくは、アルキル基は、エチルおよびメチルから選択され、さらにより好ましくは、アルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザンおよび/またはヘキサエチルジシラザン、好ましくはヘキサメチルジシラザンである、実施形態19に記載の方法。

40

【0129】

21.アルキルアルコキシシランが、トリアルキルアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシランおよびその2種以上の混合物からなる群から選択され、互いに独立に、トリアルキルアルコキシシランおよびアルキルトリアルコキシシランのアルキル鎖は、好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C₁～C₆)アルキル、好

50

ましくは、(C₁ ~ C₅)アルキル、より好ましくは、(C₁ ~ C₄)アルキル、およびより好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C₁ ~ C₃)アルキルからなる群から選択され、より好ましくは、アルキル基は、互いに独立に、任意に置換されたメチル、エチルまたはプロピルからなる群から選択され、より好ましくは、アルキル基は、エチルおよびメチルから選択され、さらにより好ましくは、アルキルアルコキシシランは、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、プロポキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシランおよびその2種以上の混合物からなる群から、より好ましくは、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される、実施形態19または20に記載の方法。

10

【0130】

22. ハロアルキルシランが、ジハロジアルキルシランからなる群から選択され、互いに独立にジハロジアルキルシランのアルキル鎖は、好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C₁ ~ C₆)アルキル、好ましくは、(C₁ ~ C₅)アルキル、より好ましくは、(C₁ ~ C₄)アルキル、およびより好ましくは、任意に分枝されたおよび/または任意に置換された(C₁ ~ C₃)アルキルからなる群から選択され、より好ましくは、アルキル基は、互いに独立に、任意に置換されたメチル、エチルまたはプロピルからなる群から選択され、より好ましくは、アルキル基は、エチルおよびメチルから選択され、互いに独立にハロ基が、ハロゲンおよび擬ハロゲンからなる群から、好ましくは、CN、F、Cl、Br、およびIからなる群から、より好ましくは、CN、Cl、およびBrからなる群から選択され、より好ましくは、ハロ基は、互いに独立に、ClまたはBr、好ましくは、Clであり、ハロアルキルシランは、好ましくは、ジクロロジメチルシランおよび/またはジクロロジエチルシラン、好ましくはジクロロジメチルシランである、実施形態19から21のいずれか一項に記載の方法。

20

【0131】

23. 工程(II)が、加熱下で、好ましくは、40 ~ 150、より好ましくは、50 ~ 130、より好ましくは、60 ~ 110、より好ましくは、70 ~ 100、より好ましくは、75 ~ 95、およびより好ましくは、80 ~ 90の範囲の温度で実施される、実施形態11から22のいずれか一項に記載の方法。

30

【0132】

24. 実施形態11から23のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒。

【0133】

25. (1) 1種または複数の含酸素化合物を含むガス流を提供する工程と、
(2) ガス流を実施形態1から10および24のいずれか一項に記載の触媒に接触させる工程と
を含む、含酸素化合物をオレフィンに変換するための方法。

【0134】

26. (1) に記載のガス流が、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物およびその2種以上の混合物からなる群から、好ましくは、(C₁ ~ C₆) - アルコール、ジ(C₁ ~ C₃)アルキルエーテル、(C₁ ~ C₆) - アルデヒド、(C₂ ~ C₆) - ケトンおよびその2種以上の混合物からなる、より好ましくは、(C₁ ~ C₄) - アルコール、ジ(C₁ ~ C₂)アルキルエーテル、(C₁ ~ C₄) - アルデヒド、(C₂ ~ C₄) - ケトンおよびその2種以上の混合物からなる群、より好ましくは、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ホルムアルデヒド、ジメチルケトンおよびその2種以上の混合物からなる群、より好ましくは、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエ

40

50

ーテルおよびその2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の含酸素化合物を含み、ガス流は、より好ましくは、メタノールおよび/またはジメチルエーテル、より好ましくはジメチルエーテルを含む、実施形態25に記載の方法。

【0135】

27.(1)に記載のガス流中の含酸素化合物含量が、全容積に対して5容積%~10容積%、好ましくは、10~99容積%、より好ましくは、15~95容積%、より好ましくは、20~90容積%、より好ましくは、25~80容積%、より好ましくは、30~70容積%、より好ましくは、30~60容積%、さらに好ましくは、30~50容積%、およびより好ましくは、30~45容積%の範囲である、実施形態25または26に記載の方法。

10

【0136】

28.(1)に記載のガス流中の水含量が、全容積に対して5容積%~60容積%、好ましくは、10~55容積%、より好ましくは、20~50容積%、およびより好ましくは、30~45容積%の範囲である、実施形態25から27のいずれか一項に記載の方法。

【0137】

29.(2)に記載の接触工程が、200~700、好ましくは、250~650、より好ましくは、300~600、より好ましくは、350~560、より好ましくは、400~540、より好ましくは、430~520、およびより好ましくは、450~500の範囲の温度で実施される、実施形態25から28のいずれか一項に記載の方法。

20

【0138】

30.(2)に記載の接触工程が、0.1~10パール、好ましくは、0.3~7パール、より好ましくは、0.5~5パール、より好ましくは、0.7~3パール、より好ましくは、0.8~2.5パール、より好ましくは、0.9~2.2パール、およびより好ましくは、1~2パールの範囲の圧力で実施される、実施形態25から29のいずれか一項に記載の方法。

【0139】

31.連続法である、実施形態25から30のいずれか一項に記載の方法。

【0140】

32.(2)に記載の接触工程の空間速度が、0.5~50(時間)⁻¹、好ましくは、1~30(時間)⁻¹、より好ましくは、2~20(時間)⁻¹、より好ましくは、3~15(時間)⁻¹、より好ましくは、4~10(時間)⁻¹、およびより好ましくは、5~7(時間)⁻¹の範囲である、実施形態31に記載の方法。

30

【0141】

33.その間に連続法が中断なしで実施される触媒の寿命期間が、50~450時間、好ましくは、100~400時間、より好ましくは、150~375時間、より好ましくは、200~350時間、より好ましくは、225~325時間、およびより好ましくは、250~310時間の範囲である、実施形態32に記載の方法。

【0142】

34.メタノールからオレフィンへの方法(MTO法)で、ジメチルエーテルからオレフィンへの方法(DTO法)で、メタノールからガソリンへの方法(MTG法)で、メタノールから炭化水素への方法で、バイオマスからオレフィンおよび/またはバイオマスから芳香族化合物への方法で、メタンからベンゼンへの方法で、芳香族化合物のアルキル化のためまたは流動接触分解法(FCC法)で、好ましくは、メタノールからオレフィンへの方法(MTO法)でおよび/またはジメチルエーテルからオレフィンへの方法(DTO法)で、より好ましくは、メタノールからプロピレンへの方法(MTP法)で、メタノールからプロピレン/ブチレンへの方法(MT3/4法)で、ジメチルエーテルからプロピレンへの方法(DTP法)で、ジメチルエーテルからプロピレン/ブチレンへの方法(DT3/4法)で、および/またはジメチルエーテルからエチレン/プロピレン(DT2/

40

50

3法)で含酸素化合物のオレフィンへの変換における実施形態1から10および24のいずれか一項に記載の触媒を使用する方法。

【実施例】

【0143】

水の吸着/脱着の測定

本実施例中の水の吸着/脱着等温線は、ステップ式等温線プログラムにしたがって、T A Instruments製VTI SA装置で求められた。実験は、装置の内部にあるマイクロバランスポン上に置かれた試料材料について実施されたランまたは一連のランからなっていた。測定を開始する前に、試料の残留水分は、試料を100℃まで加熱(加熱勾配5℃/分)し、窒素流下で6時間保持することによって除去された。乾燥プログラム後に、セル中の温度は、25℃まで下げられ、測定中一定に保持された。マイクロバランスポンは較正され、乾燥試料の質量は、バランスされた(最大質量変動0.01質量%)。試料の吸水率は、乾燥試料に対する質量増加として測定された。最初に、吸着曲線の測定を、試料が曝露される相対湿度(RH)(セル内部の雰囲気中の水の質量%として表される)を増加させ、平衡時の試料の吸水率を測定することによって行った。RHを5%から85%まで10%段階で増加させ、それぞれの段階で系は、RHを制御し、試料が平衡条件に到達して質量増加を記録するまで試料質量を監視した。試料の全吸着水量は、試料がRH85質量%に曝露された後、測定された。脱着測定中、RHは、10%段階で85質量%から5質量%まで下げられ、試料の質量変化(吸水率)が監視および記録された。

10

【0144】

参考例1

SiO₂:Al₂O₃モル比250でのZSM-5ゼオライトの合成

テトラエチルオルソシリケート(757kg)を容器中で攪拌した。水(470kg)および水酸化テトラプロピルアンモニウム(水中40質量%、333kg)を添加した。混合物を60分間攪拌し、その間に温度が60℃まで上昇した。これは、テトラエチルオルソシリケートの加水分解のためであり、エタノールが形成された。槽温度が95℃に到達するまで、蒸留によってエタノールを除去した。それによってエタノール832kgを混合物から除去した。水832kgおよび硫酸アルミニウム18水塩(9.4kg)を水(20kg)に溶解した溶液を容器に添加した。容器を閉じて150℃まで加熱した。

20

【0145】

150℃で24時間ゲルを攪拌した後、オートクレーブを周囲温度まで冷却し、混合物を取り出した。pH値7.1に到達するまで、これを硝酸(水中10質量%)で処理した。生成懸濁液をろ過した。ろ過ケーキを水で洗浄し、乾燥した(120℃)。乾燥粉末を粉碎し、続いてか焼した(5時間、500℃)。

30

【0146】

元素分析:

Si 43.5質量%
Al 0.36質量%
Na <100ppm
K <100ppm

40

【0147】

かくして、化学分析により、か焼材料は、SiO₂:Al₂O₃モル比233を示した。

【0148】

材料は、BET表面積441m²/gを示した。Horvath-Kawazoe法を使用してアルゴン吸着によってそれぞれ測定した場合、細孔容積は、p/p₀=0.301で0.18cm³/g、メジアン細孔幅は0.54nmと測定された。DIN 66133によるHgポロシメトリで測定された全貫入容積は、1.45ml/g(ミリリットル/グラム)、それぞれの全細孔面積は71.3m²/gであった。

【0149】

50

アンモニアの昇温脱離 (NH_3 - TPD) は、107 で実施した場合、0.24 mmol/g、343 で実施した場合、0.12 mmol/g の値を示した。

【0150】

材料は、相対湿度85%で吸水率7.1質量%を示した。

【0151】

比較例1

Mg-ZSM-5 (SiO_2 : Al_2O_3 モル比250) を含む押出成形物の製造

参考実施例1で得られたZSM-5粉末に硝酸マグネシウム溶液をスプレー含浸させた。このスプレー含浸の過程で、水吸着またはゼオライト粉末上の水吸着が90%になるまでスプレーを実施した。秤量されたMg量は、か焼後の粉末が4質量%のMgを含むような量であった。含浸のために、ゼオライト粉末3.00kgをタブルミキサー内に導入した。硝酸マグネシウム1.34kgを水に溶解し、蒸留水の全量2.6リットルでさらに希釈した。次いで生成硝酸マグネシウム溶液を、110分という期間にわたり回転しながら、ガラススプレーノズルでZSM-5粉末上にスプレーした。硝酸マグネシウム溶液の添加を終了した後、粉末をさらに回転しながら真空(100ミリバール)下90で310分間乾燥し、対流型マッフル炉で500において250分間か焼し、粉碎し、メッシュサイズ1mmを有する篩で篩い分けた。

10

【0152】

生成したマグネシウム含浸ゼオライトのBET表面積は、BET324 m^2/g であった。

20

【0153】

元素分析：

Mg : 4.0 g / 100 g

【0154】

アンモニアの昇温脱離 (NH_3 - TPD) は、135 で実施した場合、0.53 mmol/gの値を示した。

【0155】

スプレー含浸によって調製したMg-ZSM-5粉末を、結合剤として擬ベーマイト (Pural SB; Sasol) でさらに加工して押出成形物を得た。出発質量を、か焼押出成形物中のゼオライト/結合剤比が60:40に対応するように選択した。このために、ゼオライト2.52kgおよび擬ベーマイト (Pural SB; Sasol) 2.18kgを秤量し、ドラムフープ ("Rhoenrad") 中で混合し、希薄ギ酸 (ギ酸65gを蒸留水0.5lに溶解) と混合し、カルボキシメチルセルロース (Walocel; DOW) 0.125kgおよび水2.34lで加工して均一な材料を得た。混練材料を60~100バールで押出成形プレスの補助によって2.5mmダイから押し出した。続いて、生成された押出成形物を乾燥キャビネット中で120~16時間乾燥し、(2時間の昇温期間後に) マッフル炉で500~4時間(3時間の昇温期間後に) か焼し、か焼された押出成形物を2つの鋼球 (直径約2cm、258g/球) を備えた篩機械で加工して1.6~2mm破砕片を得た。

30

【0156】

生成破砕片のBET表面積は、302 m^2/g であった。

40

【0157】

元素分析：

Si : 24.1 g / 100 g

Al : 20.4 g / 100 g

Mg : 2.3 g / 100 g

【0158】

アンモニアの昇温脱離 (NH_3 - TPD) は、110 で実施した場合、0.61 mmol/gの値を示した。

【0159】

50

材料は、相対湿度 85% で吸水率が 7.5 質量% であった。

【実施例 1】

【0160】

Mg-ZSM-5 (SiO₂:Al₂O₃ モル比 250) を含む押出成形物のシリル化
比較例 1 からの破砕 Mg-ZSM-5 押出成形物 89 g を固定床反応器内に置いた。

【0161】

次いで、時間当たり 30 標準立方メートルの N₂ 流をヘキサメチルジシラザン (HMDS) が充填された飽和器上に向けた。次いで生成ガス混合物を、85℃ まで加熱された固定床反応器内に 1 時間に向けた。

【0162】

シリル化破砕片の BET 表面積は、301 m² / g であった。

【0163】

元素分析：

Si : 24.7 g / 100 g

Al : 19.7 g / 100 g

Mg : 2.3 g / 100 g

【0164】

アンモニアの昇温脱離 (NH₃-TPD) は、130℃ で実施した場合、0.54 mmol / g の値を示した。

【0165】

材料は、相対湿度 85% で吸水率が 3.3 質量% であった。

【0166】

比較例 2

Mg-ZSM-5 (SiO₂:Al₂O₃ モル比 250) を含むリン処理された押出成形物の製造

リンを含浸させる前に、比較例 1 からの H-ZSM-5 / Al₂O₃ 破砕片の水吸収量を測定したら 1 ml H₂O / 押出成形物 2 g であった。次いで、85% リン酸 (Sigma Aldrich) 溶液 23.3 g を蒸留水で全液体量 75 ml とした。リン酸量を、か焼後、元素として計算されたリンが 4 質量% 押出成形物上に存在するように計算した。参考実施例 2 からの破砕片 150 g を磁器皿に置き、スパチュラを使用して希薄リン酸で均質化した。均質化混合物を、真空乾燥キャビネット中で 80℃ 8 時間乾燥し、次いで空気下でマッフル炉において 500℃ 4 時間 (4 時間の昇温期間後に) か焼した。

【0167】

生成したリン含浸破砕片の BET 表面積は、236 m² / g であった。

【0168】

元素分析：

Si : 22.1 g / 100 g

Al : 18.4 g / 100 g

Mg : 2.1 g / 100 g

P : 4.0 g / 100 g

【0169】

アンモニアの昇温脱離 (NH₃-TPD) は、127℃ で実施した場合、0.67 mmol / g の値を示した。

【0170】

材料は、相対湿度 85% で吸水率が 5.0 質量% であった。

【実施例 2】

【0171】

Mg-ZSM-5 (SiO₂:Al₂O₃ モル比 250) を含むリン処理された押出成形物のシリル化

比較例 2 からの破砕リン処理 Mg-ZSM-5 100 g を固定床反応器内に置いた。

10

20

30

40

50

次いで、時間当り30標準立方メートルの N_2 流をヘキサメチルジシラザン(HMDS)が充填された飽和器上に向けた。次いで生成ガス混合物を、85℃まで加熱された固定床反応器内に1時間向けた。

【0172】

次いで、このようにして得られた表面不活性化リン処理Mg-ZSM-5押出成形物70gを4時間という期間にわたりマッフル炉中で500℃まで加熱し、500℃で4時間が焼した。

【0173】

シリル化剤破砕片のBET表面積は、 $221\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0174】

元素分析：

Si : $23.1\text{ g}/100\text{ g}$

Al : $18.5\text{ g}/100\text{ g}$

Mg : $2.2\text{ g}/100\text{ g}$

P : $3.7\text{ g}/100\text{ g}$

【0175】

アンモニアの昇温脱離(NH_3 -TPD)は、128℃で実施した場合、 0.62 mmol/g の値を示した。

【0176】

材料は、相対湿度85%で吸水率が4.3質量%であった。

【実施例3】

【0177】

実施例2からの表面不活性化リン処理Mg-ZSM-5押出成形物の再生

実施例2からの表面不活性化リン処理Mg-ZSM-5押出成形物を用いた実施例4での触媒試験を実施した後、使用した触媒を反応器から引出し、その基本的な元素について分析した。

【0178】

使用触媒の元素分析

Si : $17.5\text{ g}/100\text{ g}$

Al : $13.3\text{ g}/100\text{ g}$

C : $24.8\text{ g}/100\text{ g}$

【0179】

炭素によって黒化した使用触媒を、4時間という期間にわたり500℃まで加熱し、続いて550℃で5時間が焼することによって再生した。再生過程後にその白色外観を回復した再生触媒を再度その基本的な元素について分析した。

【0180】

使用触媒の元素分析

Si : $22.4\text{ g}/100\text{ g}$

Al : $18.4\text{ g}/100\text{ g}$

C : $< 0.5\text{ g}/100\text{ g}$

【実施例4】

【0181】

メタノールからプロピレン/ブチレンへの方法(DT3/4法)における比較試験

実施例1および2(再生後の実施例3)ならびに比較例1および2で製造された触媒(それぞれの場合2g)をそれぞれ炭化ケイ素(それぞれの場合23g)と混合し、連続運転された電熱管状反応器中に装入した。試験反応器の上流で、メタノール蒸気を生成して75容積%のメタノールと25容積%の N_2 を含むガス流を得、これを、アルミナ破砕片34mlを装入した予備反応器によって275℃および(絶対)圧力1~2バールでジメチルエーテルに変換した。次いでジメチルエーテルを含む流れを管状反応器内に通し、その中で温度450~500℃、メタノールに対してWHSV(=weight hou

10

20

30

40

50

ry space velocity) 6 (時間)⁻¹、および(絶対)圧力1~2バールで変換し、反応パラメーターを全ラン時間にわたり保持した。管状反応器の下流で、ガス状生成物の混合物をオンラインクロマトグラフィーによって分析した。

【0182】

選択性に関して実施例1、2、および3(実施例2の再生触媒)によりならびに比較例1および2により触媒に関してDT3/4法で実現された結果を表1に示すが、これらは、メタノールの変換が97%以上である触媒のラン時間中の平均選択性を再現している。

【0183】

【表1】

表1:メタノール変換>97%の平均選択性

	比較例1	実施例1	比較例2	実施例2	実施例.3(再生された実施例2)
Mg[質量%]	2.3	2.3	2.1	2.2	該当せず
P[質量%]	---	---	4.0	3.7	該当せず
H ₂ O吸収率[質量%]	7.5	3.3	5.0	4.3	該当せず
選択性[%]:					
エチレン	6.0	5.9	6.2	6.0	3.8
プロピレン	42.4	42.6	38.7	37.8	39.5
ブチレン	24.6	27.3	25.0	24.6	22.5
C ₄ パラフィン	1.6	1.8	2.8	2.6	1.6
C ₅₊ (混合物)	18.9	17.1	23.5	24.7	30.7
芳香族化合物	4.3	3.8	2.4	2.9	1.1
メタン	2.2	1.5	1.3	1.3	0.8
寿命期間[h]	100	249	192	307	>250

【0184】

表1に示された結果から知ることができるよう、驚くべきことに、比較例1および2による触媒に比較して実施例1および2の水吸収率を低減することによって、触媒の寿命期間はかなり増加し得ることが判明した。より詳細には、比較例2と実施例2との比較より知ることができるよう、水吸収率の低減による実施例2の疎水性の増加は、50%超の寿命期間の増加をもたらす。この点で、まったく予想外にも、これは、詳細には、ジエチルエーテルからエチレン、プロピレンおよびブチレンへの変換に対して、触媒の選択性に著しい影響を与えずに実現できることが判明した。

【0185】

他方では、比較例2および実施例2とは反対にリンを含まない比較例1および実施例1の比較によって、さらにより驚くべきことに、実施例1の触媒に対する疎水性の増加は、約150%という寿命期間の膨大な増加をもたらすことが明らかになる。したがって、比較例1の触媒寿命期間は、マグネシウムに加えてリンを含む比較例2よりはるかに短いが、実施例1の表面処理触媒試料は、触媒寿命期間の増加を示す、この触媒寿命期間は、比較例2のリン含有触媒の触媒寿命期間を明らかに超え、その水吸収量を低減するために、すなわち、その疎水性を増進するために表面処理もなされたものの触媒寿命期間よりごくわずかに劣る。しかし、リン含有試料に比較して、比較例1および実施例1による試料の選択性は、比較例2および実施例2の触媒試料に比較してプロピレンに対してより高い。

【0186】

しかし、実施例1に関して、まったく驚くべきことに、選択性が、詳細には、エチレン、プロピレン、およびブチレンの生成に関して事実上変わらずに残存しているリン含有試料とは反対に、実施例1の水吸収率の低減は、エチレンおよびプロピレンに対する選択性を実質的に不変で残しながら、ブチレンに対する選択性の顕著な増加を実際にもたらすことが判明した。したがって、リンを含まない実施例1の試料に関して、まったく予想外にも、触媒の寿命期間が、水吸収率の低減によって激しく増加できるのみでないことが判明

10

20

30

40

50

した。よりさらには、ジメチルエーテルからブチレンへの変換の選択性は、その水吸収率を低減するための表面処理が実施されていない比較例 1 の触媒によってそれぞれ実現されるエチレンおよびプロピレンに対する高水準の選択性を維持しながら、さらに増加することもできる。

【0187】

アルカリ土類金属を含み任意にさらにリンを含む触媒の水吸収率を低減するための表面処理によりおよび本発明によりもたらし得るこうした予期しない効果に基づき、実施例 4 による DT 3 / 4 法での試験結果によって示されたように、未処理試料に比較してかなり長い寿命期間を可能にするのみならず、C₃ および C₄ オレフィンに対する高選択性をも維持する、含酸素化合物をオレフィンに変換するための触媒は、かくして提供される。さらに、予想外にも、任意のリンの存在なしで、C₄ に対する選択性は、未処理試料に比較して C₃ オレフィンに対する高水準の選択性を維持しながら、触媒の寿命期間のかなりの増加に加えて、さらに増加し得ることが判明した。

【0188】

引用された従来技術の文書

DD 238733A1

McIntoshら、Applied Catalysis 1983、6、頁307
~ 314

Leeら、Applied Catalysis A 2010、374、頁18~2
5

Freidingは、Applied Catalysis A 2007、328、
頁210~218

米国特許第4,049,573号

Goryainovaら、Petroleum Chemistry 2011、vo
l. 51巻、no. 3、頁169~173

Ciambelliら、「Acid-base catalysis in the
conversion of methanol to olefins over M
g-modified ZSM-5 zeolite」Successful Des
ign of Catalysts、Elsevier Science Publi
shers B.V.、Amsterdam、1988、頁239~246

Okadoら、Applied Catalysis 1988、41、頁121~1
35

国際公開第2012/123556A1号

国際公開第2012/123557A1号

国際公開第2012/123558A1号

中国特許出願公開第102049302A号

中国特許出願公開第102049313A号

特開2012-087079A号

米国特許第6,051,519号

国際公開第2012/152406A1号

国際公開第2011/089263A1号

米国特許第4,504,690A号

Zhaoら、Catalysis Today 2011、160、頁179~183

Zhaoら、Catalysis Today 2010、156、頁69~73

Le Van Maoら、Can. J. Chem. 1985、63、頁3464~3
470

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J	37/04	(2006.01)	B 0 1 J	37/04 1 0 2
B 0 1 J	35/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/10 3 0 1 A
C 0 7 C	1/20	(2006.01)	C 0 7 C	1/20
C 0 7 C	11/06	(2006.01)	C 0 7 C	11/06
C 0 7 C	11/08	(2006.01)	C 0 7 C	11/08
C 1 0 G	3/00	(2006.01)	C 1 0 G	3/00 B
C 1 0 G	11/18	(2006.01)	C 1 0 G	11/18
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0

- (72)発明者 ブラウンスマン, キルシュテン
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、ロールラッハシュトラッセ 2 5
- (72)発明者 シャーク, ベルント バスティアン
ドイツ、6 4 6 2 5 ベンスハイム、ハインリヒ - フォン - クライスト - シュトラッセ 1 2
- (72)発明者 シュヴァブ, エッケハルト
ドイツ、6 7 4 3 4 ノイシュタット、ベルヴァルトシュタインシュトラッセ 4
- (72)発明者 ガーブ, マヌエラ
ドイツ、6 9 1 1 5 ハイデルベルク、ランガー アンガー 3 7
- (72)発明者 ファイエン, マティアス
ドイツ、6 9 5 1 4 ラウデンバッハ、フルストシュトラッセ 5 エフ

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特表2 0 1 3 - 5 1 7 3 1 9 (J P , A)
国際公開第2 0 1 4 / 0 0 1 4 1 0 (W O , A 2)
中国特許出願公開第1 0 2 0 4 9 3 0 2 (C N , A)
特開昭5 8 - 1 7 0 5 4 4 (J P , A)
特開2 0 1 2 - 1 2 0 9 7 7 (J P , A)
国際公開第2 0 1 1 / 0 1 3 7 8 0 (W O , A 1)
国際公開第2 0 1 3 / 0 1 7 4 9 6 (W O , A 1)
特開平0 1 - 3 0 7 4 5 4 (J P , A)
特開平0 2 - 1 9 4 8 3 4 (J P , A)
特表2 0 0 7 - 5 0 5 7 3 4 (J P , A)
RAYMOND LE VAN MAO; PIERRE LEVESQUE; BERNARD SJIARIEL ET AL, COMPOSITE ZSM-5 ZEOLITE/
ASBESTOS CATALYSTS, CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 1 9 8 5年1 2月 1日, VOL:63 NR:1
2, PAGE(S):3464 - 3470, U R L , <http://dx.doi.org/10.1139/v85-568>
YAN ZHAO; WEI TAN; HONGYU WU ET AL, EFFECT OF PT ON STABILITY OF NANO-SCALE ZSM-5 CAT
ALYST FOR TOLUENE ALKYLATION WITH METHANOL INTO P-XYLENE, CATALYSIS TODAY, 2 0 1 1年
2月 2日, VOL:160 NR:1, PAGE(S):179 - 183, U R L , [http://dx.doi.org/10.1016/j.cat
tod.2010.05.036](http://dx.doi.org/10.1016/j.cat
tod.2010.05.036)
ZHAO Y; WU H; TAN W ET AL, EFFECT OF METAL MODIFICATION OF HZSM-5 ON CATALYST STABILI
TY IN THE SHAPE-SELECTIVE METHYLATION OF TOLUENE, CATALYSIS TODAY, NL, ELSEVIER, 2 0
1 0年1 0月2 5日, VOL:156 NR:1-2, PAGE(S):69 - 73

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0 , 6 3 / 0 0 - 6 3 / 0 4

C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4